

(19)日本国特許庁 (JP)

(12)特許公報 (B2)

(11)特許番号

特許第3130813号
(P3130813)

(45)発行日 平成13年1月31日(2001.1.31)

(24)登録日 平成12年11月17日(2000.11.17)

(51) Int.Cl.⁷
 C 01 G 53/00
 H 01 M 4/02
 4/58
 10/40

識別記号

F I
 C 01 G 53/00 A
 H 01 M 4/02 C
 4/58
 10/40 Z

請求項の数 7 (全 32 頁)

(21)出願番号 特願平8-325932
 (22)出願日 平成8年11月22日(1996.11.22)
 (65)公開番号 特開平10-69910
 (43)公開日 平成10年3月10日(1998.3.10)
 審査請求日 平成8年12月26日(1996.12.26)
 (31)優先権主張番号 特願平7-329811
 (32)優先日 平成7年11月24日(1995.11.24)
 (33)優先権主張国 日本 (JP)
 (31)優先権主張番号 特願平8-25976
 (32)優先日 平成8年1月18日(1996.1.18)
 (33)優先権主張国 日本 (JP)
 (31)優先権主張番号 特願平8-115428
 (32)優先日 平成8年4月12日(1996.4.12)
 (33)優先権主張国 日本 (JP)

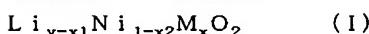
(73)特許権者 390011877
 富士化学工業株式会社
 富山県中新川郡上市町横法音寺55番地
 (72)発明者 松原 行雄
 富山県中新川郡上市町横法音寺55番地
 富士化学工業株式会社内
 (72)発明者 上田 正実
 富山県中新川郡上市町横法音寺55番地
 富士化学工業株式会社内
 (72)発明者 深美 忠司
 富山県中新川郡上市町横法音寺55番地
 富士化学工業株式会社内
 (74)代理人 100085109
 弁理士 田中 政浩
 審査官 高木 正博

最終頁に続く

(54)【発明の名称】リチウムニッケル複合酸化物、その製造方法および二次電池用正極活性物質

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式(I)



[但し、式中、MはAl、Fe、Co、Mn及びMgからなる群から選ばれた1種、 $x = x_1 + x_2$ (ここで、
 (i) MがAl又はFeである場合は、 $0 < x \leq 0.2$ を示し、 x_1 は0、 x_2 はxを示し、
 (ii) MがCo又はMnの場合は、 $0 < x \leq 0.5$ を示し、 x_1 は0、 x_2 はxを示し、
 (iii) MがMgである場合は、 $0 < x \leq 0.2$ を示し、 x_1 は $0 < x_1 < 0.2$ 、 x_2 は $0 < x_2 < 0.2$ を示す]で示され、X線回折のミラー指数h k lにおける(003)面及び(104)面での回折ピーク比(003)/(104)が1.2以上、(006)面及び(101)面での回折ビ

ーク比(006)/(101)が0.13以下、BET表面積が $0.1 \sim 2 m^2/g$ 、全Niに対するNi³⁺の割合が99重量%以上、平均粒径Dが5~100μm、粒度分布の10%が0.5D以上、90%が2D以下、走査型電子顕微鏡(SEM)で観察して表面に凸凹のある球状二次粒子であって、この球状二次粒子を構成する一次粒子径が、SEMで観察して長径の粒径が0.2~3.0μmの範囲に分布している均一な粒子で且つその長径の平均粒径が0.3~2.0μmであることを特徴とするリチウムニッケル複合酸化物。

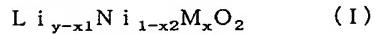
【請求項2】一般式(I I)



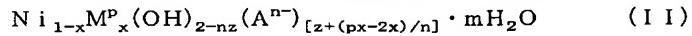
[z+(p x - 2 x)/n] · mH₂O (I I)
 (但し、式中、MはAl、Fe、Co、Mn及びMgからなる群から選ばれた1種を示し、pはMの価数で2≤

$p \leq 3$ を示し、 A^{n-} は n 値のアニオン、 x 、 z 及び m はそれぞれ $0 < x \leq 0.2$ 、 $0.03 \leq z \leq 0.3$ 、 $0 \leq m < 2$ の範囲を満足する正の数を示す) で示される塩基性金属塩と、水溶性リチウム化合物とを水媒体中で、 $L_i / (N_i + M)$ のモル比が $0.9 \sim 1.3$ となる条件下で反応させ、得られたスラリーを噴霧乾燥後、酸化雰囲気下で約 $600^{\circ}\text{C} \sim 900^{\circ}\text{C}$ 、約 4 時間以上で焼成することを特徴とする請求項 1 記載のリチウムニッケル複合酸化物の製造方法。

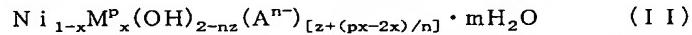
【請求項 3】 一般式(I)



[但し、式中、MはAl、Fe、Co、Mn及びMgからなる群から選ばれた1種を示し、 $x = x_1 + x_2$ (ここで、



(式中、MはAl、Fe、Co、Mn及びMgからなる群から選ばれた1種を示し、 p はMの価数を示し $2 \leq p \leq 3$ 、 A^{n-} は n 値のアニオン、 x 、 z 及び m はそれぞれ $0 < x \leq 0.2$ 、 $0.03 \leq z \leq 0.3$ 、 $0 \leq m < 2$ の範囲を満足する正の数を示す) で示される塩基性金属塩と水溶性リチウム化合物とを水媒体中で、 $L_i / (N_i + M)$



(式中、MはAl、Fe、Co、Mn及びMgからなる群から選ばれた1種を示し、 p はMの価数を示し $2 \leq p \leq 3$ 、 A^{n-} は n 値のアニオン、 x 、 z 及び m はそれぞれ $0 < x \leq 0.2$ 、 $0.03 \leq z \leq 0.3$ 、 $0 \leq m < 2$ の範囲を満足する正の数を示す) で示される塩基性金属塩と水溶性リチウム化合物とを水媒体中で、 $L_i / (N_i + M)$ のモル比が $0.9 \sim 1.3$ となる条件下で反応させ、得られたスラリーを噴霧乾燥し、噴霧乾燥品をそのまま酸化雰囲気下 $600^{\circ}\text{C} \sim 900^{\circ}\text{C}$ で約 0.5 時間以上焼成し、次に得られた焼成品を粉碎、プレス成形後、さらに酸化雰囲気下 $600^{\circ}\text{C} \sim 900^{\circ}\text{C}$ で約 1 時間以上再焼成することを特徴とする請求項 3 記載のリチウムニッケル複合酸化物の製造方法。

【請求項 6】 請求項 1 又は 3 記載のリチウムニッケル複合酸化物を有効成分として含有することを特徴とする二次電池用正極活物質。

【請求項 7】 100 サイクル目の放電容量の減衰率が 10% 以下であることを特徴とする請求項 6 記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、充放電容量が高く、サイクル数の増加によっても容量の低下の少ない、安定性に優れた新規なリチウムニッケル複合酸化物、その製造方法及び二次電池用正極活物質に関する。

【0002】

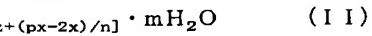
【従来の技術】近年、小型電子機器類の携帯化に伴い、ニッケル/カドニウム電池に代わる小型軽量で高エネルギー

(i) MがAl又はFeである場合は、 $0 < x \leq 0.2$ を示し、 x_1 は0、 x_2 は x を示し、

(ii) MがCo又はMnの場合は、 $0 < x \leq 0.5$ を示し、 x_1 は0、 x_2 は x を示し、

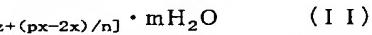
(iii) MがMgである場合は、 $0 < x \leq 0.2$ を示し、 x_1 は $0 < x_1 < 0.2$ 、 x_2 は $0 < x_2 < 0.2$ を示す)、 y は $0.9 \leq y \leq 1.3$ を示す] で示され、X線回折のミラー指数 $h k l$ における (003) 面および (104) 面での回折ピーク比 $(003)/(104)$ が 1.2 以上、(006) 面および (101) 面での回折ピーク比 $(006)/(101)$ が 0.13 以下、SEMで観察した一次粒子の平均長径が $1 \sim 10 \mu\text{m}$ であることを特徴とするリチウムニッケル複合酸化物。

【請求項 4】 前記一般式(I I)



+M) のモル比が $0.9 \sim 1.3$ となる条件下で反応させ、得られたスラリーを噴霧乾燥し、噴霧乾燥品をプレス成形後、酸化雰囲気下 $600^{\circ}\text{C} \sim 900^{\circ}\text{C}$ で約 4 時間以上焼成することを特徴とする請求項 3 記載のリチウムニッケル複合酸化物の製造方法。

【請求項 5】 一般式(I I)



ギー密度を有するリチウム二次電池の需要が高まっている。

【0003】かかるリチウム二次電池に使用し得る正極活物質としては、リチウムをインタカレートおよびディンタカレートすることができる層状化合物である $LiCoO_2$ や $LiNiO_2$ が知られている。その中でも、 $LiNiO_2$ は $LiCoO_2$ より高電気容量であるため期待されている。

【0004】通常、 $LiNiO_2$ は Li 成分 ($LiOH$ 、 Li_2CO_3 、 $LiNO_3$ 等) と、 Ni 成分 (水酸化物、炭酸化物等) をそれぞれ粉末形態で混合した後反応させるいわゆる乾式法によって製造されるため、長時間高温焼成する必要があり、特に、 Ni の場合は、2 値から 3 値になり難く、長時間高温焼成が必須となる。その結果結晶成長は進むが、その反面 Li の揮散があつたり、 NiO の副生が生じて純度の低下を来る。

【0005】これに対し、先に本発明者は、特願平 6-80895 号発明 (特開平 8-130013 号公報) に於いて、湿式法を用いて均一な Li 成分と Ni 成分の前駆体を作ることにより短時間焼成で、高純度且つ結晶性の高い $LiNiO_2$ を製造することに成功した。

【0006】しかしながら $LiNiO_2$ では、多くの Li が脱離すると(充電時)、二次元構造であるため構造が不安定となり、このため Li 二次電池のサイクル性が悪いという本質的な問題を完全に克服することはできなかつた。従って、特願平 6-80895 号の技術を用いても、ある程度サイクル特性の改善効果は認められたが、100 サイクル以上の長期サイクル特性に於いては

まだ不充分であった。このようなことから、Niの一部を他の成分(第三成分)で置き換え構造を安定化する試みは多数行われている。例えば、特開昭63-299056号公報には、Coを固溶させたLi_yNi_xCo_{1-x}O₂(但し、式中、xは0<x≤0.75であり、yはy≤1である)、また特開平5-283076号公報には、Li_yNiO₂にTi、V、Mn又はFeを固溶させたLi_yNi_{1-x}Me_xO₂(式中、MeはTi、V、Mn及びFeのうちのいずれかを示し、xは0<x<0.6であり、yは0.2<y≤1.3である)示される正極活物質がそれぞれ開示されている。

【0007】しかしながら、これら第三成分を固溶させる方法も、上記乾式法というべき方法で行っており、第三成分を均一に固溶させることは困難であり、どうしても第三成分の量を増やしたり、高温長時間焼成、何回かの粉碎工程等を施す必要がでてくる。このため、前記Li_yNiO₂と同様にLiの揮散があつたり、NiOの副生が生じて純度が低下するためサイクル性の改善が充分ではなかった。また、乾式法は、長時間焼成、粉碎工程等が必要なため生産効率の悪い不経済な方法であった。

【0008】しかも、これら乾式法では、どうしても焼成時間が長くなるため、結晶化度と純度とを高く保ちながら、粒度の大きさを自在に調整することは不可能であった。

【0009】このような中で充填密度を高くするため球状物を作ろうとする試みはなされており、例えば特開平7-105950号公報では、球状のNi(OH)₂を用いて、5μm～50μmのLi_yNiO₂球状粒子を製造することが開示されている。この技術は、単に充填密度を高める目的で、出発原料として球状のNi(OH)₂を用い、そのまま乾式法で球状のLi_yNiO₂を得る技術であり、特にLi_yNiO₂としての一次粒子径及び純度に留意したものではなく、満足できるものではなかった。特開平6-333562号公報ではミストドライ法を用い、0.1～1.1μmの球状物を製造する技術が開示されている。この技術では、粒径が細かすぎて電池に使用した場合、セパレータを通してしまる等電池として実用的でないこと、特にLi_yNiO₂の場合には、一次粒子が細かすぎると貯蔵安定性が貧弱であり、そのため吸湿して良好な電池特性を安定して出せない等の問題を有していた。

【0010】さらに、高温下、例えば自動車の車内等に日中放置すると、常温に戻しても正極活物質の劣化が大きく、放電性能が悪くなり、電池としての性能が大きく低下することが知られている。

【0011】高温下での正極活物質の劣化を防止する方法として、一次粒子径が細かいほど劣化が顕著であることから、活物質の一次粒子径をいかに大きくするかが注目されている。

【0012】正極活物質の一次粒子径を大きくし、高温

での貯蔵安定性あるいは放電特性を改良する方法としては、例えば、LiCoO₂系では、焼成条件の改良により一次粒子径を大きくする試みが報告されている(特開平6-243897号公報(0.1～2.0μm)、特開平6-325791号公報(0.01～5μm)および特開平7-14579号公報(0.01～5μm))。

【0013】また特開平8-55624号公報では、原料ソースに酸化B_iを加えることにより、結晶子の平均径を2μm以上としている等LiCoO₂系では一次粒子径を大きくすることは容易である。

【0014】一方、LiNiO₂系ではこのような一次粒子を大きく成長させた例は未だ見あたらない。この理由は前述した如く、LiNiO₂あるいは第三成分(M)を加えたLi_yNi_{1-x}M_xO₂の合成においては反応性が悪いため、目的物を得るためにには高温で長時間焼成する必要があり、Li_iが揮散し易くなるからである。その結果として結晶成長が進み難く且つ格子欠陥が多い不完全な結晶となる。このため許容される温度範囲内のできる限りの高温度で焼成を行うしかなく、結果として一次粒子は1μm未満の細かいものしか得られない。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、結晶が充分に発達し且つ純度が高く、しかも、充放電容量が高く安定性に優れた新規なリチウムニッケル複合酸化物、一次粒子径の大きさや形を自在に設定できる該リチウムニッケル複合酸化物の製造方法、及びこの複合酸化物を有効成分として含有する二次電池用正極活物質を提供することを目的とする。

【0016】

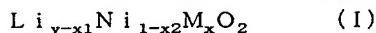
【課題を解決する手段】本発明者らは、下記一般式(I)
Li_{y-x1}Ni_{1-x2}M_xO₂ (I)
(式中、MはCo、Al、Fe、Mg又はMn、x=x₁+x₂であり、xは0<x≤0.5、x₁は0≤x₁<0.2、x₂は0<x₂≤0.5であり、yは0.9≤y≤1.3である)で示される結晶が充分に発達し且つ純度が高く、しかも、高充放電容量の安定性に優れた新規なリチウムニッケル複合酸化物を湿式法によって創出した。本発明の製法は、目的とするリチウムニッケル複合酸化物の一次粒子径の大きさや形を自在に設定し得るという特長を有する。

【0017】

すなわち、本発明は、一般式(I)
Li_{y-x1}Ni_{1-x2}M_xO₂ (I)
[但し、式中、MはAl、Fe、Co、Mn及びMgからなる群から選ばれた1種を示し、x=x₁+x₂(ここで、(i) MがAl又はFeである場合は、0<x≤0.2を示し、x₁は0、x₂はxを示し、(ii) MがCo又はMnの場合は、0<x≤0.5を示し、x₁は0、x₂はxを示し、(iii) MがMgである場合は、0<x≤0.2を示し、x₁は0<x₁<0.2、x₂は0<

$x_2 < 0.2$ を示す)、 y は $0.9 \leq y \leq 1.3$ を示す] で示され、X線回折のミラー指数 $h k l$ における (0 0 3) 面及び (1 0 4) 面での回折ピーク比 (0 0 3) / (1 0 4) が 1.2 以上、(0 0 6) 面及び (1 0 1) 面での回折ピーク比 (0 0 6) / (1 0 1) が 0.13 以下、BET 表面積が $0.1 \sim 2 \text{ m}^2/\text{g}$ 、全 Ni に対する Ni³⁺ の割合が 99 重量% 以上、平均粒径 D が $5 \sim 100 \mu\text{m}$ 、粒度分布の 10% が 0.5D 以上、90% が 2D 以下、走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察して表面に凸凹のある球状二次粒子であって、この球状二次粒子を構成する一次粒子径が、SEM で観察して長径の粒径が $0.2 \sim 3.0 \mu\text{m}$ の範囲に分布している均一な粒子で且つその長径の平均粒径が $0.3 \sim 2.0 \mu\text{m}$ であることを特徴とするリチウムニッケル複合酸化物である。

【0018】さらに、本発明は一般式(I)



[但し、式中、M は Al、Fe、Co、Mn 及び Mg からなる群から選ばれた 1 種を示し、 $x = x_1 + x_2$ (ここで、(i) M が Al 又は Fe である場合は、 $0 < x \leq 0.2$ を示し、 x_1 は 0、 x_2 は x を示し、(ii) M が Co 又は Mn の場合は、 $0 < x \leq 0.5$ を示し、 x_1 は 0、 x_2 は x を示し、(iii) M が Mg である場合は、 $0 < x \leq 0.2$ を示し、 x_1 は $0 < x_1 < 0.2$ 、 x_2 は $0 < x_2 < 0.2$ を示す)、 y は $0.9 \leq y \leq 1.3$ を示す] で示され、X線回折のミラー指数 $h k l$ における (0 0 3) 面および (1 0 4) 面での回折ピーク比 (0 0 3) / (1 0 4) が 1.2 以上、(0 0 6) 面および (1 0 1) 面での回折ピーク比 (0 0 6) / (1 0 1) が 0.13 以下、SEM で観察した一次粒子の平均長径が $1 \sim 10 \mu\text{m}$ であることを特徴とするリチウムニッケル複合酸化物である。

【0019】

【発明の実施の形態】本発明に係る上記一般式表示のリチウムニッケル複合酸化物は具体的に次の一般式(I a) ~ (I c) に大別することができる。

【0020】 $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2 \quad (\text{I a})$

(但し、式中、M が、Al 又は Fe を示し、 x が、 $0 < x \leq 0.2$ を示し、 y は $0.9 \leq y \leq 1.3$ を示す) で示されるリチウムニッケル複合酸化物は、それ自体 Li MO₂ の形にしても電池特性を有しない Al 又は Fe を 3 倍の形で少量且つ均一に固溶させ、構造を安定化させ、サイクル特性を向上させた複合酸化物である。

【0021】 x の値が 0.01 未満であれば、Al 又は Fe の固溶量が少なく、構造の安定化が不充分であり、サイクル性が悪くなるので好ましくない。又、 x の値が 0.2 を越えると、固溶が不充分で不純物が生じて放電容量が急激に低下し、高容量を目的とするリチウム二次電池の正極活物質としての本来の機能を失う。

【0022】また、下記一般式(I b)

$\text{Li}_y\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2 \quad (\text{I b})$

(但し、式中、M が、Co 又は Mn を示し、 x が $0 < x \leq 0.5$ を示し、 y は $0.9 \leq y \leq 1.3$ を示す) で示されるリチウムニッケル複合酸化物は、それ自体も Li MO₂ の形になれば、電池特性を有する Co 又は Mn を、比較的多量に固溶させ、構造を安定化させ且つ高い電池容量を保持させた複合酸化物である。 x の値が 0.01 未満であれば、Co 又は Mn の固溶量が少なく、構造の安定性が不充分であり好ましくない。

【0023】 x の値が 0.5 を越えると、コバルトの場合は固溶量が多過ぎて放電容量が低下するばかりでなく、高価なコバルトを多量に固溶させるので経済的にも有利でない。又、マンガンの場合は、本来放電容量が小さく、 x の値が 0.5 を越えると、高容量を目的とするリチウム二次電池の正極活物質としての本来の機能を失う。

【0024】一般式(I)において、M が Mg である下記一般式(I c)

$\text{Li}_{y-x_1}\text{Ni}_{1-x_2}\text{Mg}_x\text{O}_2 \quad (\text{I c})$

(式中、 $x = x_1 + x_2$ であり、 x は $0 < x \leq 0.2$ 、 x_1 は $0 < x_1 < 0.2$ 、 x_2 は $0 < x_2 < 0.2$ 、 y は $0.9 \leq y \leq 1.3$ を示す) で示されるリチウムニッケル複合酸化物は、それ自体電池特性を有することがないマグネシウムをリチウム層の一部とニッケル層の一部に均一に固溶させ、構造を安定化させ、サイクル特性を向上させた複合酸化物である。 x の値が 0.01 未満であれば Mg の固溶量が少なく、構造の安定性が不充分であり好ましくない。 x の値が 0.2 を越えると、固溶が不充分で不純物が生じて放電容量が急激に低下し、高容量を目的とするリチウム二次電池の正極活物質としての本来の機能を失う。

【0025】本発明の上記リチウムニッケル複合酸化物は、後述する湿式一噴霧乾燥法による球状品と、この噴霧乾燥品を焼成原料として使用したプレス法による大きな一次粒子品とにより構成されている。

【0026】まず、噴霧乾燥法を用いた球状品について説明する。この球状品は次の特性を有する。

【0027】第一の特徴は、X線解析で不純物が検出されず、純度が高いことである。しかも X線回折のミラー指数 $h k l$ における (0 0 3) 面及び (1 0 4) 面での回折ピーク比 (0 0 3) / (1 0 4) が 1.2 以上であり、(0 0 6) 面及び (1 0 1) 面での回折ピーク比 (0 0 6) / (1 0 1) が 0.13 以下、Ni 全体に対する Ni³⁺ の割合が 99 重量% 以上と高純度である。

【0028】通常 Ni の一部を他の成分 (第三成分) に置換すると、構造の安定性は高まるが、置換量に比例して純度が低下する。

【0029】本発明では、Al、Fe、Mg、Co 又は Mn を固溶させているにも拘わらず、高純度の複合酸化物とすることができます。即ち、第三成分である Al 又は

F eは構造中で3価の価数をとるためLiの出入りによるNiの構造不安定性を解消することができる。Mgの場合は、Mgがリチウム層の一部とニッケル層の一部に固溶して構造の不安定性を解消することができる。Co又はMnも、均一に固溶させると、Liの出入りによるNiの構造不安定性を解消することができる。これら第三成分を必要以上に多量にならないよう極力少量且つ均一に固溶させることが本発明の最大の特徴である。

【0030】このことは、後述する水液法(湿式法)とも言うべき製法及び後に述べる一次粒子の大きさとも相関しており、特定範囲の一次粒子で構成されていることで、品質的に安定した高純度且つ結晶性の高い組成物を得ることができる。

【0031】第二の特徴はSEMで観察して長径の粒径が0.2~3.0μmの範囲に分布している均一な粒子でその長径の平均粒径が0.3~2.0μmである一次粒子で構成されている点である。

【0032】一般的にLiMO₂で表される層間化合物において、Liの出入りを考えたときに一次粒子の大きさが重要である。一次粒子が細かい程固体内部のイオン伝導度がよく、且つ外部とのLiの出入りがし易い。

【0033】一方、結晶化度という点からは0.2μm以下の一次粒子では結晶が充分に発達せず、必然的に純度の低いものになる。又、0.2μm以下では、貯蔵安定性が貧弱であり、そのため吸湿して良好な電池特性を安定して出せない。さらには、品質の安定という観点からも一次粒子の粒度が揃っていることが望ましい。上記観点より、本願発明者らは鋭意検討した結果、SEMで観察して長径の粒径が0.2~3.0μmの範囲に分布している均一な粒子で且つその長径の平均粒径が0.3~2.0μm、好ましくは0.3~1.0μmである本発明品が好適な性能を有することを見い出した。

【0034】第三の特徴は、後述する湿式一噴霧乾燥法により球状とされ、この球状二次粒子の平均粒径Dが5~300μm、粒度分布の10%が0.5D以上、90%が2D以下、SEM観察でわかるように表面が凸凹状態になっていることである。

【0035】又、この球状二次粒子のSEMで観察した粒子径比(長径/短径)は、焼成後解碎した際に僅かに粒子径比の大きなものが含まれることがあっても、通常は最大で1.5以下、平均で1.2以下の範囲におさまる、その90%以上が1.3以下に分布している粒度のそろった粒子である。

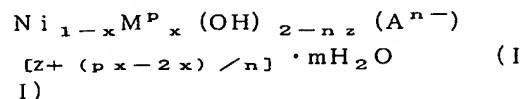
【0036】このような物性から最密充填に適しているばかりでなく、例えば電池に使用した場合は、電解液、導電剤等との接触面積が大きくなり、外部とのLiの出入りということからも有利であることが分かる。

【0037】この球状二次粒子の粒度は、5~100μmまで所望により設定できるが、電池材料として使用する場合は、加工性から平均粒径が5~30μm程度のも

のが望ましい。又、BET比表面積が0.1~2m²/gであり、電池材料として使用した場合、電解液の粘度を上げることがないので、誘電率の低下を引き起こさない。

【0038】本発明の一般式(I)で示されるリチウムニッケル複合酸化物は以下に述べる製造方法により製造することができる。

【0039】本発明のリチウムニッケル複合酸化物は、一般式(I I)



(式中、MはAl、Fe、Co、Mn及びMgからなる群から選ばれた1種を示し、pはMの価数で2≤p≤3を示し、Aⁿ⁻はn価のアニオン、x、z及びmはそれぞれ0<x≤0.2、0.03≤z≤0.3、0≤m<2の範囲を満足する正の数を示す)で示される塩基性金属塩と、水溶性リチウム化合物とを水媒体中で、Li/(Ni+M)のモル比=0.9~1.3の条件下で反応させ、得られたスラリーを噴霧乾燥後、酸化雰囲気下で約600℃~900℃、約4時間以上で焼成することにより製造することができる。

【0040】水溶性リチウム化合物及び塩基性金属塩としては、焼成時に揮散する陰イオンを含むものが使用される。

【0041】リチウム化合物としては、例えば、LiOH、LiNO₃、Li₂CO₃又はこれらの水和物等の中から1種又は2種以上を選択することができる。

【0042】上記一般式(I I)表示の塩基性金属塩において、Aⁿ⁻としては、例えば、NO₃⁻、Cl⁻、Br⁻、CH₃COO⁻、CO₃²⁻、SO₄²⁻等で示される化合物から選択することができる。

【0043】上記一般式(I I)に於いて、M^Pのpは、MがAl又はFeの場合は3価であり、ハイドロタルサイト類化合物となっている。(但し、Feの場合は、2価のものが一部含まれている場合があるが、リチウム化合物との反応、乾燥工程等で3価になり易く、特に問題はない。) MがCo又はMnの場合は、pは2価であっても、3価であっても、更にはこれらの混合物であっても同様に使用でき、特に問題はない。MがMgの場合には、pは2価となる。

【0044】これらの化合物において収率、反応性、資源の有効利用及び酸化促進効果等の観点からリチウム化合物としてはLiOHを、又、一般式(I I)表示の塩基性金属塩としては、Aⁿ⁻がNO₃⁻である塩基性金属硝酸塩を選択した組み合わせが電池特性の観点から特に好ましい。

【0045】塩基性金属塩としては、均一性の観点から一次粒子の結晶子がシェーラー(Scherrer)法で測定して0.1μm以下の細かな粒子であることが推

獎される。

【0046】又、この細かな粒子は、BET比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $40\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より望ましくは $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上のものが表面の反応性の観点から好ましい。尚、BET比表面積に関しては、水液中の塩基性金属塩を乾燥して測定する際、乾燥時に微粒子である一次粒子が凝集し、この凝集体のBET比表面積を測定していることになり、凝集が強固な場合はチッソガスが入り込まず小さな値となる。従って、実際に水液中でリチウム化合物と反応する塩基性金属塩の比表面積は、より大きな値を示し、反応性の高い表面となっているが、上記実情より 10 m^2 以上とした。

【0047】この特定組成の塩基性金属塩は層状構造をしており、化学組成及び結晶構造が共に $\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x(\text{OH})_2$ に近い物であり、しかも上記説明したように微結晶で表面が活性に富んでいため、LiOH等のリチウム化合物を加えると、極めて良好な $\text{Li}_{y-x}\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ の前駆物質を形成する。

【0048】このような特定組成の塩基性金属塩を用いた場合のみ、本発明の高純度で結晶の完全度の高い $\text{Li}_{y-x}\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ が得られる。 $\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x(\text{OH})_2$ はリチウム化合物との反応性が塩基性金属塩に劣り、逆に、塩基性金属塩において、アニオン量が多くなると、層状構造から外れてくるとともに、焼成時にアニオンが $\text{Li}_{y-x}\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ の生成に対して阻害的に作用し、高純度で結晶の完全度の高い目的化合物を得ることができない。

【0049】ここで用いる塩基性金属塩は、 $\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x$ 塩の水溶液に、 $\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x$ 塩に対して、約 $0.7 \sim 0.95$ 当量、好ましくは約 $0.8 \sim 0.95$ 当量のアルカリを約 80°C 以下の反応条件下で加えて反応させることにより、製造することができる。ここで用いるアルカリとしては、例えば水酸化ナトリウム等のアルカリ金属類の水酸化物、水酸化カルシウム等のアルカリ土類金属類の水酸化物、アミン類等である。なお、この塩基性金属塩は合成後 $20 \sim 70^\circ\text{C}$ で $0.1 \sim 10$ 時間熟成するさらに好ましい。次いで、水洗により副生成物を取り除き、リチウム化合物を加える。

【0050】この様な反応によって得られたスラリーの乾燥は噴霧乾燥法によって行う。瞬時に乾燥でき且つ球状物を得ることができる噴霧乾燥法は、球状造粒性、組成物の均一性（棚式乾燥、バンドドライ乾燥等の乾燥時間のかかる乾燥法では、表面にLiが移行し、不均一な組成物となる。）の観点から好適である。

【0051】湿式法、噴霧乾燥法を用いて得た組成が均一な球状物をそのまま焼成する場合は、焼成温度 $600 \sim 800^\circ\text{C}$ 、好ましくは $700 \sim 750^\circ\text{C}$ 、焼成時間4時間以上、望ましくは約 $4 \sim 20$ 時間程度、酸素気流下で行えば良い。焼成時間が20時間以上であればコストアップとなるばかりでなく、Liの揮散に伴い、Niの

3価の割合が却って低くなり、純度の悪いものとなる。

【0052】この焼成に関する乾式法による既知の技術では、Li成分とNi成分がどうしても不均一であるため、Li成分とNi成分が反応して、Niが2価から3価になる際、どうしても2価から3価になりがたいNiに対して、少なくとも20時間以上の焼成が要求されていたことからみると、本発明の均一な噴霧乾燥品をそのまま焼成する製法は極めて経済的であり優位である。

【0053】次に、本発明の一次粒子の大きな複合酸化物塩、その製造方法及びこの複合酸化物を有効成分として含有する二次電池用正極活物質について以下に詳細に述べる。

【0054】この大きな一次粒子品の平均長径は $1 \sim 10\mu\text{m}$ である。

【0055】上記説明した噴霧乾燥法による球状品を電池の正極活物質として使用すれば第三成分の金属の種類や固溶量を適宜設定することにより、所望の電池容量を保持しながら顕著なサイクル特性の改善が充分見られる。しかし、安全性に関する認識が社会一般でより求められ、実際に使用される電池では、万が一の過酷な条件での使用も想定されるべきであるという議論が高まっている。特に、正極活物質以外の他の電池材料（陰極、電解液、セパレータ等）を含んだ複合的な電池としての安全性に対する機能が未成熟な現状では、高温時での使用に耐え得るリチウム二次電池の正極活物質が強く求められている。

【0056】本発明はこのニーズに対してなされたものであり、以下の特性を有する正極活物質を提供する。

【0057】即ち、組成は上記球状品と同様であり、その特性は、X線回折のミラー指数 $h k l$ における(003)面および(104)面での回折ピーク比(003)/(104)が1.2以上、(006)面および(101)面での回折ピーク比(006)/(101)が0.13以下、SEMで観察した一次粒子の平均長径が $1 \sim 10\mu\text{m}$ 、より好ましくは $2 \sim 10\mu\text{m}$ であることを特徴とする。

【0058】該リチウムニッケル複合酸化物は、結晶が充分に発達した一次粒子の平均長径が大きく、且つより安定性に優れた新規なリチウムニッケル複合酸化物である。

【0059】また、この一次粒子を大きくした正極活物質は、前記噴霧乾燥品と同様にNi全體に対する Ni^{3+} の割合が99%以上と高純度であることが好ましい。BET比表面積も $0.01 \sim 1\text{ m}^2/\text{g}$ と粒子が大きくなつた分小さく、電池材料として使用した場合、電解液の粘度を上げることがなく、且つ電解液との反応性も小さい。

【0060】本発明の一次粒子が大きいリチウムニッケル複合酸化物は、前記一般式(I1)で示される塩基性金属塩を出発原料として、これに水溶性リチウムを水媒

体中で $L_i / (N_i + M)$ のモル比が 0.9 ~ 1.3 となる条件下で反応させ、得られたスラリーを噴霧乾燥し、この噴霧乾燥品をプレス成形することによって得られる。

【0061】製造方法としては、噴霧乾燥品をプレス成形してから焼成する方法と噴霧乾燥品を一旦焼成してからプレス成形し、次いで再焼成する方法が適用される。

【0062】第1の製造方法は、噴霧乾燥品をプレス成形後、酸化雰囲気下 600°C ~ 900°C で約4時間以上焼成する方法である。

【0063】上記噴霧乾燥法により得られた球状品は、流動性、成形性、充填性に優れ、そのまま常法に従つて、例えはブリネル硬度計を使用して、静的圧力が通常 500 ~ 3000 kg/cm²、好ましくは 800 ~ 1500 kg/cm² でプレス成形品とすることができます。

【0064】プレス成形は、分子間移動距離が短くなり、焼成時の結晶成長を促進するという点で極めて有意義である。

【0065】上記プレス成形品はそのまま焼成することができます。

【0066】焼成温度は、通常、600 ~ 900°C、好ましくは 750 ~ 800°C であり、酸素気流下、焼成時間は通常4時間以上、好ましくは 10 ~ 72 時間で行う。

【0067】プレス成形により、焼成中に一次粒子の結晶成長が促進され、大きな一次粒子を持つ複合酸化物を得ることができます。

【0068】この球状品をプレスして成形する方法は、前記球状品をそのまま焼成する方法と異なり、焼成時間が 20 時間以上であっても、圧縮されているため接触面が小さくなり、 L_i の揮散、 N_iO の副生が生じ難く、高純度且つ結晶化度の高い複合酸化物を得ることができます。

【0069】第2の製造方法は、噴霧乾燥品をそのまま酸化雰囲気下 600°C ~ 900°C で約 0.5 時間以上焼成し、次いで得られた焼成品を必要ならば粉碎した後、第1の製造方法と同様にプレス成形し、さらに酸化雰囲気下 600°C ~ 900°C で約1時間以上再焼成する方法であり、この方法は第1の製造方法に比較して焼成に要する総時間を短くする利点を有する。

【0070】尚、前記噴霧乾燥による球状品は、そのまま長時間焼成しても一次粒子は大きくならない。

【0071】20時間焼成でも平均粒径 2 μm 以下、72時間焼成で平均粒径 2 ~ 3 μm 程度である。

【0072】又、乾式法でプレス成形を行っても後記比較例で示す如く、20時間焼成品の平均粒径は 1 μm 以下である。このまま焼成時間を伸ばしても粒径はあまり変わらない。

【0073】従つて、本発明に係る湿式法、噴霧乾燥

法、プレス成形法を組み合わせた製造方法は、一次粒子を大きくする上で極めて有利である。

【0074】しかも、プレスすることにより、明確な原因は不明であるが、粉同志及び L_i 分子と N_i 分子等の分子間の移動距離が減少するため長時間焼成しても L_i の揮散及び N_iO の副生が抑えられ、高純度且つ結晶度の高い複合酸化物を得る事ができる。

【0075】尚、この1次粒子の大きい複合酸化物は後記実施例により明らかなく、一次粒子が大きいため反応性に乏しく、電池容量は小さくなるがその分安定性（サイクル性、高温安定性）は増大する。

【0076】このようにして得られたリチウムニッケル複合酸化物焼成品は、用途に応じて所望の粒度に適宜粉碎すればよい。

【0077】本発明のリチウムニッケル複合酸化物は、後記実施例、比較例から明らかのように二次電池の正極活性物質として用いると 130 ~ 200 mAh/g の高放電容量化が図られ、100回目の充放電サイクル経過後も 10% 以下の容量衰退率であり、安定しているため、有効に利用できる。

【0078】以下、実施例で本発明をより詳しく説明する。

【0079】尚、焼成物の BET 比表面積測定方法、シェーラー法による一次粒子の測定法、焼成物の N_i の 3 倍の測定法は以下の通りである。

【0080】[BET 比表面積測定方法] 焼成物をそのまま試料としてセルに秤りとり、窒素 30%、ヘリウム 70% の混合ガスの流動下において加熱脱気したものを、 BET 1 点連続流動法により測定した。 BET 比表面積測定機器は、ユアサアイオニクス(株)製 MONOSORB を使用した。

【0081】[シェーラー法] 結晶に歪みがなくて結晶子の大きさが均一で、回折線の幅の拡がりが結晶子の大きさだけに基づくと仮定し、下記式(1)より結晶子の大きさを求める方法である。

【0082】

$$D_{hk1} = (k \lambda) / (\beta \cos \theta) \quad \dots \quad (式1)$$

式中、 D_{hk1} (オングストローム) は、 $(h k l)$ 面に垂直方向の結晶子の大きさ、 λ (オングストローム) は X 線の波長、 β (rad) は回折線幅、 θ (°) は回折角、 k は定数を示す。

【0083】[Ni^{3+} の測定法] Ni^{3+} は、全 Ni に対する百分率で示し、酸化還元滴定により測定した。試料 0.2 g を 0.25M の $FeSO_4$ - 3.6N 硫酸溶液に溶解し、濃磷酸 2 ml を加えた後、0.1N の過マンガン酸カリウムで滴定する。同様に空試験を行い、下記式 2 より試料中の全 Ni に対する $Ni^{3+}\%$ を求める。式 2において f は 0.1N の過マンガン酸カリウム溶液のファクター、 X_0 は空試験滴定量 (ml)、 X は滴定量 (ml)、 m は試料量 (g)、 B は Ni の含量 (%)、 A は

5. 871である。

試料中の全Niに対するNi³⁺の割合 (%) =

$$[\text{fX}(\text{X}_0 - \text{X}) \times \text{A} \times 10] / (\text{m} \times \text{B}) \cdots \text{(式2)}$$

【0085】

【実施例】

実施例1

A1/(Ni+A1)モル比=0.03となるように2.0mol/1の硝酸アルミニウムと、硝酸ニッケルの混合水溶液を調製し、この混合水溶液と2.0mol/1の水酸化ナトリウム水溶液をpH9.0となるように同時添加を行い、温度50℃、強攪拌下に連続的に60分間で添加した。得られた反応物を濾過、水洗後、水に懸濁させることにより1mol/1のNi_{0.97}Al_{0.03}(OH)₂(NO₃)_{0.03}スラリーを得た。このスラリー中の(Ni+A1)に対し原子比がLi/(Ni+A1)=1.05に相当する量の3.5mol/1水酸化リチウム水溶液を用意し、前記スラリーに滴下し反応させた後、噴霧乾燥を行った。得られた乾燥物をアルミナ製ポートに入れ管状炉（山田電気製TF-630型）にて酸素雰囲気中で750℃、5時間焼成した。焼成物の化学組成は、Li_{1.03}Ni_{0.97}Al_{0.03}O₂であった。

【0086】実施例2

A1/(Ni+A1)モル比=0.02となるように2.0mol/1の硝酸アルミニウムと、硝酸ニッケルの混合水溶液を調製し、この混合水溶液と2.0mol/1の水酸化ナトリウム水溶液をpH9.5となるように同時添加を行い、温度50℃、強攪拌下に連続的に60分間で添加した。得られた反応物を濾過、水洗後、水に懸濁させることにより1mol/1のNi_{0.98}Al_{0.02}(OH)₂(NO₃)_{0.02}スラリーを得た。このスラリーのNiに対し原子比がLi/(Ni+A1)=1.03に相当する量の3.5mol/1水酸化リチウム水溶液を前記スラリーに滴下し反応させた後、噴霧乾燥を行った。得られた乾燥物をアルミナ製ポートに入れ管状炉にて酸素雰囲気中で750℃、5時間焼成した。焼成物の化学組成は、Li_{1.01}Ni_{0.98}Al_{0.02}O₂であった。

【0087】実施例3

A1/(Ni+A1)モル比=0.1となるように2.0mol/1の硝酸アルミニウムと、硝酸ニッケルの混合水溶液を調製し、この混合水溶液と1.0mol/1の水酸化ナトリウム水溶液をpH8.5となるように同時添加を行い、温度25℃で強攪拌下に連続的に添加し、得られた反応物を濾過、水洗後、水に懸濁させることにより1mol/1のNi_{0.9}Al_{0.1}(OH)₂(NO₃)_{0.1}スラリーを得た。このスラリーのNiに対し原子比がLi/(Ni+A1)=1.05に相当する量の3.5mol/1水酸化リチウム水溶液を滴下し反応させた後、噴霧乾燥を行った。得られた乾燥物をアルミナ製ポートに入れ管状炉にて酸素雰囲気中で750℃、5時間焼成し

【0084】

た。焼成物の化学組成は、LiNi_{0.9}Al_{0.1}O₂であった。

【0088】実施例4

A1/(Ni+A1)モル比=0.2となるように2.0mol/1の硝酸アルミニウムと、硝酸ニッケルの混合水溶液を調製し、この混合水溶液と1.0mol/1の水酸化ナトリウム水溶液をpH8.5となるように同時添加を行い、温度25℃で強攪拌下に連続的に添加し、得られた反応物を濾過、水洗後、水に懸濁させることにより1mol/1のNi_{0.8}Al_{0.2}(OH)₂(NO₃)_{0.2}スラリーを得た。このスラリーのNiに対し原子比がLi/(Ni+A1)=1.05に相当する量の3.5mol/1水酸化リチウム水溶液を滴下し反応させた後、噴霧乾燥を行った。得られた乾燥物をアルミナ製ポートに入れ管状炉にて酸素雰囲気中で750℃、5時間焼成した。焼成物の化学組成は、Li_{1.01}Ni_{0.8}Al_{0.2}O₂であった。

【0089】実施例5

実施例3で得た噴霧乾燥品をブリネル硬度計を用い、1000kg/cm²の静的圧力でプレス成形を行った。

【0090】成型品はアルミナ製ポートに入れ管状炉にて酸素雰囲気中で750℃、72時間焼成し、放冷後、解碎してLiNi_{0.9}Al_{0.1}O₂粉体を得た。

【0091】実施例6

Fe/(Ni+Fe)モル比=0.03となるように2.0mol/1の硝酸鉄と、硝酸ニッケルの混合水溶液を調製し、この混合水溶液と2.0mol/1の水酸化ナトリウム水溶液をpH9.5となるように同時添加を行い、温度50℃、強攪拌下に連続的に60分間で添加した。得られた反応物を濾過、水洗後、水に懸濁させることにより1mol/1のNi_{0.97}Fe_{0.03}(OH)₂(NO₃)_{0.03}スラリーを得た。このスラリーの(Ni+Fe)に対し原子比がLi/(Ni+Fe)=1.03に相当する量の3.5mol/1水酸化リチウム水溶液を用意し、前記スラリーに滴下し反応させた後、噴霧乾燥を行った。得られた乾燥物をアルミナ製ポートに入れ管状炉にて酸素雰囲気中で750℃、5時間焼成した。焼成物の化学組成は、Li_{1.02}Ni_{0.97}Fe_{0.03}O₂であった。

【0092】実施例7

Fe/(Ni+Fe)モル比=0.1となるように2.0mol/1の硝酸鉄と、硝酸ニッケルの混合水溶液を調製し、この混合水溶液と1.0mol/1の水酸化ナトリウム水溶液をpH8.5となるように同時に添加を行い、温度25℃で強攪拌下に連続的に添加し、得られた反応物を濾過、水洗後、水に懸濁させることにより1mol/1のNi_{0.9}Fe_{0.1}(OH)₂(NO₃)_{0.1}スラリーを得

た。このスラリーのN iに対し原子比がLi/(Ni+A1)=1.05に相当する量の3.0mol/1水酸化リチウム水溶液を滴下し反応させた後、噴霧乾燥を行った。得られた乾燥物をアルミナ製ポートに入れ管状炉にて酸素雰囲気中で750℃、5時間焼成した。焼成物の化学組成は、LiNi_{0.9}Fe_{0.1}O₂であった。

【0093】実施例8

Fe/(Ni+Fe)モル比=0.2となるように2.0mol/1の硝酸鉄と、硝酸ニッケルの混合水溶液を調製し、この混合水溶液と1.0mol/1の水酸化ナトリウム水溶液をpH8.5となるように同時添加を行い、温度25℃で強攪拌下に連続的に添加し、得られた反応物を濾過、水洗後、水に懸濁させることにより1mol/1のNi_{0.8}Fe_{0.2}(OH)₂(NO₃)_{0.2}スラリーを得た。このスラリーのNiに対し原子比がLi/(Ni+A1)=1.05に相当する量の3.0mol/1水酸化リチウム水溶液を滴下し反応させた後、噴霧乾燥を行った。得られた乾燥物をアルミナ製ポートに入れ管状炉にて酸素雰囲気中で750℃、5時間焼成した。焼成物の化学組成は、LiNi_{0.8}Fe_{0.2}O₂であった。

【0094】実施例9

実施例7で得た噴霧乾燥品をブリネル硬度計を用い、1000kg/cm²の静的圧力でプレス成形を行った。

【0095】成型品はアルミナ製ポートに入れ管状炉にて酸素雰囲気中で750℃、20時間焼成し、放冷後、解碎してLiNi_{0.9}Fe_{0.1}O₂粉体を得た。

【0096】実施例10

Mn/(Ni+Mn)モル比=0.03となるように1.0mol/1の硝酸マンガンと、硝酸ニッケルの混合水溶液を調製し、この混合水溶液と1.0mol/1の水酸化ナトリウム水溶液をpH8.5、温度25℃で強攪拌下に連続的に添加し、得られた反応物を濾過、水洗後、水に懸濁させることにより1mol/1のNi_{0.97}Mn_{0.03}(OH)_{1.97}(NO₃)_{0.03}スラリーを得た(尚、この塩基性硝酸塩の乾燥物のBET比表面積は147.18m²/gであり、又一次粒子径(結晶子)は、シェーラー法によりXRDの2θ=60度付近のピークの半値幅から求めた値が44.1オングストロームであった。)。この懸濁液のNiに対し原子比がLi/(Ni+Mn)=1.05に相当する量の3.0mol/1水酸化リチウム水溶液を滴下し反応させた後、噴霧乾燥を行った。得られた乾燥ゲルをアルミナ製ポートに入れ管状炉にて酸素雰囲気中で750℃、5時間焼成し、乳鉢で塊碎してLiNi_{0.97}Mn_{0.03}O₂粉体を得た。

【0097】実施例11

Mn/(Ni+Mn)モル比=0.1となるように1.0mol/1の硝酸マンガンと、硝酸ニッケルの混合水溶液を調製し、この混合水溶液と1.0mol/1の水酸化ナトリウム水溶液をpH8.5となるように同時添加を行い、温度25℃で強攪拌下に連続的に添加し、得

られた反応物を濾過、水洗後、水に懸濁させることにより1mol/1のNi_{0.9}Mn_{0.1}(OH)_{1.9}(NO₃)_{0.1}スラリーを得た。このスラリーのNiに対し原子比がLi/(Ni+Mn)=1.05に相当する量の3.0mol/1水酸化リチウム水溶液を滴下し反応させた後、噴霧乾燥を行った。得られた乾燥物をアルミナ製ポートに入れ管状炉にて酸素雰囲気中で750℃、5時間焼成し、LiNi_{0.9}Mn_{0.1}O₂粉体を得た。

【0098】実施例12

Mn/(Ni+Mn)モル比=0.4となるように1.0mol/1の硝酸マンガンと、硝酸ニッケルの混合水溶液を調製し、この混合水溶液と1.0mol/1の水酸化ナトリウム水溶液をpH8.5となるように同時添加を行い、温度25℃で強攪拌下に連続的に添加し、得られた反応物を濾過、水洗後、水に懸濁させることにより1mol/1のNi_{0.6}Mn_{0.4}(OH)_{1.7}(NO₃)_{0.3}スラリーを得た。このスラリーのNiに対し原子比がLi/(Ni+Mn)=1.05に相当する量の3.0mol/1水酸化リチウム水溶液を滴下し反応させた後、噴霧乾燥を行った。得られた乾燥物をアルミナ製ポートに入れ管状炉にて酸素雰囲気中で750℃、5時間焼成し、LiNi_{0.6}Mn_{0.4}O₂粉体を得た。

【0099】実施例13

実施例11で得た噴霧乾燥品をブリネル硬度計を用い、1000kg/cm²の静的圧力でプレス成形を行った。

【0100】成型品はアルミナ製ポートに入れ管状炉にて酸素雰囲気中で750℃、20時間焼成し、放冷後、解碎してLiNi_{0.9}Mn_{0.1}O₂を得た。

【0101】実施例14

Co/(Ni+Co)モル比=0.03となるように2.0mol/1の硝酸コバルトと、硝酸ニッケルの混合水溶液を調製し、この混合水溶液と2.0mol/1の水酸化ナトリウム水溶液をpH9.0となるように同時添加を行い、温度40℃、強攪拌下に連続的に60分間で添加した。得られた反応物を濾過、水洗後、水に懸濁させることにより1mol/1のNi_{0.97}Co_{0.03}(OH)₂(NO₃)_{0.03}スラリーを得た。このスラリー中の(Ni+Co)に対し原子比がLi/(Ni+Co)=1.05に相当する量の3.5mol/1水酸化リチウム水溶液を用意し、前記スラリーに滴下し反応させた後、噴霧乾燥を行った。得られた乾燥物をアルミナ製ポートに入れ管状炉にて酸素雰囲気中で750℃、5時間焼成した。焼成物の化学組成は、Li_{1.03}Ni_{0.97}Co_{0.03}O₂であった。

【0102】実施例15

Co/(Ni+Co)モル比=0.1となるように1.0mol/1の硝酸コバルトと、硝酸ニッケルの混合水溶液を調製し、この混合水溶液と1.0mol/1の水酸化ナトリウム水溶液をpH8.5となるように同時添加を

行い、温度25℃で強攪拌下に連続的に添加し、得られた反応反応物を濾過、水洗後、水に懸濁させることにより1mol/1のNi_{0.9}Co_{0.1}(OH)_{1.9}(NO₃)_{0.1}スラリーを得た。この懸濁液のNiに対し原子比がLi/(Ni+Co)=1.05に相当する量の3.0mol/1水酸化リチウム水溶液を滴下し反応させた後、噴霧乾燥を行った。得られた乾燥物をアルミナ製ポートに入れ管状炉にて酸素雰囲気中で750℃、5時間焼成し、LiNi_{0.9}Co_{0.1}O₂粉体を得た。

【0103】実施例16

Co/(Ni+Co)モル比=0.2となるように1.0mol/1の硝酸コバルトと、硝酸ニッケルの混合水溶液を調製し、この混合水溶液と1.0mol/1の水酸化ナトリウム水溶液をpH8.5となるように同時添加を行い、温度25℃で強攪拌下に連続的に添加し、得られた反応物を濾過、水洗後、水に懸濁させることにより1mol/1のNi_{0.8}Co_{0.2}(OH)_{1.8}(NO₃)_{0.2}スラリーを得た。このスラリーのNiに対し原子比がLi/(Ni+Co)=1.05に相当する量の3.0mol/1水酸化リチウム水溶液を滴下し反応させた後、噴霧乾燥を行った。得られた乾燥物をアルミナ製ポートに入れ管状炉にて酸素雰囲気中で750℃、5時間焼成し、LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂粉体を得た。

【0104】実施例17

Co/(Ni+Co)モル比=0.3となるように1.0mol/1の硝酸コバルトと、硝酸ニッケルの混合水溶液を調製し、この混合水溶液と1.0mol/1の水酸化ナトリウム水溶液をpH8.5となるように同時添加を行い、温度25℃で強攪拌下に連続的に添加し、得られた沈殿物を濾過、水洗後、水に懸濁させることにより1mol/1のNi_{0.7}Co_{0.3}(OH)_{1.7}(NO₃)_{0.3}スラリーを得た。このスラリーのNiに対し原子比がLi/(Ni+Co)=1.05に相当する量の3.0mol/1水酸化リチウム水溶液を滴下し反応させた後、噴霧乾燥を行った。得られた乾燥物をアルミナ製ポートに入れ管状炉にて酸素雰囲気中で750℃、5時間焼成し、LiNi_{0.7}Co_{0.3}O₂粉体を得た。

【0105】実施例18

Co/(Ni+Co)モル比=0.4となるように1.0mol/1の硝酸コバルトと、硝酸ニッケルの混合水溶液を調製し、この混合水溶液と1.0mol/1の水酸化ナトリウム水溶液をpH8.5となるように同時添加を行い、温度25℃で強攪拌下に連続的に添加し、得られた沈殿物を濾過、水洗後、水に懸濁させることにより1mol/1のNi_{0.6}Co_{0.4}(OH)_{1.7}(NO₃)_{0.3}スラリーを得た。このスラリーのNiに対し原子比がLi/(Ni+Co)=1.05に相当する量の3.0mol/1水酸化リチウム水溶液を滴下し反応させた後、噴霧乾燥を行った。得られた乾燥物をアルミナ製ポートに入れ管状炉にて酸素雰囲気中で750℃、5時間焼成し、乳鉢で塊碎してLiNi_{0.6}Co_{0.4}O₂粉体を得た。

鉢で解碎して、LiNi_{0.6}Co_{0.4}O₂粉体を得た。

【0106】実施例19

Co/(Ni+Co)モル比=0.2となるように1.0mol/1の硝酸コバルトと、硝酸ニッケルの混合水溶液を調製し、この混合水溶液と1.0mol/1の水酸化ナトリウム水溶液をpH11.5、温度25℃で強攪拌下に連続的に添加し、得られた反応混合物を濾過、水洗後、水に懸濁させることにより1mol/1のNi_{0.8}Co_{0.2}(OH)_{1.7}(NO₃)_{0.3}のスラリーを得た。この懸濁液のNiに対しモル比がLi/(Ni+Co)=1.05に相当する量の3.0mol/1水酸化リチウム水溶液を滴下し反応させた後、噴霧乾燥を行った。得られた噴霧乾燥品はブリネル硬度計を用い、1300kg/cm²の静的圧力でプレス成形を行った。成型品はアルミナ製ポートに入れ管状炉にて酸素雰囲気中で750℃、72時間焼成し、放冷後、解碎してLiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂粉体を得た。

【0107】実施例20

実施例15で得られた噴霧乾燥品をブリネル硬度計で1000kg/cm²の静的圧力でプレス成形を行った。プレス成型品をアルミナ製ポートに入れ管状炉にて酸素雰囲気中で750℃、20時間焼成し、放冷後、解碎してLiNi_{0.9}Co_{0.1}O₂粉体を得た。

【0108】実施例21

Mg/(Ni+Mg)モル比=0.049となるように1.0mol/1の硝酸マグネシウムと、硝酸ニッケルの混合水溶液を調製し、この混合水溶液と1.0mol/1の水酸化ナトリウム水溶液をpH11.0、温度25℃で強攪拌下に連続的に添加し、得られた反応混合物を濾過、水洗後、水に懸濁させることにより1mol/1のNi_{0.951}Mg_{0.049}(OH)_{1.7}(NO₃)_{0.3}スラリーを得た(尚、この塩基性硝酸塩の乾燥物のBET比表面積は169.4m²/gであり、又一次粒子径(結晶子)は、シェーラー法により、XRDの2θ=60度付近のピーク半幅幅から求めた値が32.3オングストロームであった。)。このスラリーのNiに対し原子比がLi/(Ni+Mg)=1.0に相当する量の3.0mol/1水酸化リチウム水溶液を滴下し反応させた後、噴霧乾燥を行った。得られた乾燥物をアルミナ製ポートに入れ管状炉にて酸素雰囲気中で750℃、5時間焼成し、乳鉢で塊碎してLiNi_{0.97}Mg_{0.05}O₂粉体を得た。

【0109】実施例22

実施例15で得られた噴霧乾燥品をそのままアルミナ製ポートに入れ管状炉にて酸素雰囲気中で750℃、5時間焼成し、放冷後、粉碎し、ブリネル硬度計で1300kg/cm²の静的圧力でプレス成形を行った。プレス成型品を再びアルミナ製ポートに入れ管状炉にて酸素雰囲気中で800℃、1時間再焼成し、放冷後、解碎してLiNi_{0.9}Co_{0.1}O₂粉体を得た。

【0110】比較例1

2. 0 mol/l の硝酸ニッケル水溶液 500 ml に 1. 0 mol/l の水酸化ナトリウム水溶液とを Ni / Ni モル比 = 1. 9 に相当する 1900 ml を攪拌下に添加し得られた反応混合物を濾過、水洗後、水に懸濁させることにより 1 mol/l の $\text{Ni(OH)}_{1.97}(\text{NO}_3)_{0.03}$ スラリーを得た。このスラリーの Ni に対し原子比が Li / Ni = 1. 05 に相当する量の 3. 5 mol/l の水酸化リチウム水溶液を用意し、前記スラリーに滴下し反応させた後、噴霧乾燥を行った。得られた乾燥ゲルをアルミナ製ポートに入れ管状炉にて酸素雰囲気中で 750°C で 5 時間焼成した。焼成物の化学組成は、 $\text{Li}_{1.02}\text{NiO}_2$ であった。

【0111】比較例 2

水酸化リチウム 1. 05 モル、水酸化ニッケル 0. 97 モル及び水酸化アルミニウム 0. 03 モルを乳鉢で充分乾式混合粉碎した後、直径 14 × 厚さ 2 mm の大きさにペレット化し、これを酸素雰囲気中で 750°C で 5 時間焼成した。焼成物の化学組成は $\text{Li}_{1.04}\text{Ni}_{0.97}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ であった。

【0112】比較例 3

水酸化リチウム 1. 05 モル、水酸化ニッケル 0. 97 モル及び酸化鉄 0. 03 モルを乳鉢で充分乾式混合粉碎した後、直径 14 × 厚さ 2 mm の大きさにペレット化し、これを酸素雰囲気中で 750°C で 5 時間焼成した。焼成物の化学組成は $\text{Li}_{1.04}\text{Ni}_{0.97}\text{Fe}_{0.03}\text{O}_2$ であった。

【0113】比較例 4

水酸化リチウム 1. 05 モル、水酸化ニッケル 0. 97 モル及び二酸化マンガン 0. 03 モルを乳鉢で充分乾式混合粉碎した後、直径 14 × 厚さ 2 mm の大きさにペレット化し、これを酸素雰囲気中で 750°C で 5 時間焼成した。焼成物の化学組成は $\text{Li}_{1.04}\text{Ni}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_2$ であった。

【0114】比較例 5

水酸化リチウム 1. 05 モル、水酸化ニッケル 0. 97 モル及び水酸化コバルト 0. 03 モルを乳鉢で充分乾式混合粉碎した後、直径 14 × 厚さ 2 mm の大きさにペレット化し、これを酸素雰囲気中で 750°C で 5 時間焼成した。焼成物の化学組成は $\text{Li}_{1.04}\text{Ni}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{O}_2$ であった。

【0115】比較例 6

水酸化リチウム 1. 05 モル、水酸化ニッケル 0. 97 モル及び酸化マグネシウム 0. 03 モルを乳鉢で充分乾式混合粉碎した後、直径 14 × 厚さ 2 mm の大きさにペレット化し、これを酸素雰囲気中で 750°C で 5 時間焼成した。焼成物の化学組成は $\text{Li}_{1.04}\text{Ni}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ であった。

【0116】比較例 7

$\text{Al}/(\text{Ni} + \text{Al})$ モル比 = 0. 3 となるように 2. 0 mol/l の硝酸アルミニウムと、硝酸ニッケルの混合水

溶液を調製し、この混合水溶液と 1. 0 mol/l の水酸化ナトリウム水溶液を pH 8. 5 となるように同時添加を行い、温度 25°C で強攪拌下に連続的に添加し、得られた沈殿物を濾過、水洗後、水に懸濁させることにより 1 mol/l の $\text{Ni}_{0.7}\text{Al}_{0.3}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_{0.3}$ スラリーを得た。このスラリーの Ni に対し原子比が Li / (Ni + Al) = 1. 05 に相当する量の 3. 0 mol/l の水酸化リチウム水溶液を滴下し反応させた後、噴霧乾燥を行った。得られた乾燥物をアルミナ製ポートに入れ管状炉にて酸素雰囲気中で 750°C、5 時間焼成した。焼成物の化学組成は、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_2$ であった。

【0117】比較例 8

Fe / (Ni + Fe) モル比 = 0. 3 となるように 2. 0 mol/l の硝酸鉄と、硝酸ニッケルの混合水溶液を調製し、この混合水溶液と 1. 0 mol/l の水酸化ナトリウム水溶液を pH 8. 5 で同時添加を行い、温度 25°C で強攪拌下に連続的に添加し、得られた反応混合物を濾過、水洗後、水に懸濁させることにより 1 mol/l の $\text{Ni}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_{0.3}$ スラリーを得た。このスラリーの Ni に対し原子比が Li / (Ni + Fe) = 1. 05 に相当する量の 3. 0 mol/l の水酸化リチウム水溶液を滴下し反応させた後、噴霧乾燥を行った。得られた乾燥物をアルミナ製ポートに入れ管状炉にて酸素雰囲気中で 750°C、5 時間焼成した。焼成物の化学組成は、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_2$ であった。

【0118】比較例 9

Mg / (Ni + Mg) モル比 = 0. 3 となるように 1. 0 mol/l の硝酸マグネシウムと、硝酸ニッケルの混合水溶液を調製し、この混合水溶液と 1. 0 mol/l の水酸化ナトリウム水溶液を pH 11. 0、温度 25°C で強攪拌下に連続的に添加し、得られた反応混合物を濾過、水洗後、水に懸濁させることにより 1 mol/l の Ni / Mg / (Ni + Mg) モル比 = 1. 0 に相当する量の 3. 0 mol/l の水酸化リチウム水溶液を滴下し反応させた後、噴霧乾燥を行った。得られた乾燥物をアルミナ製ポートに入れ管状炉にて酸素雰囲気中で 750°C、5 時間焼成し、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{O}_2$ 粉体を得た。

【0119】比較例 10

Mn / (Ni + Mn) モル比 = 0. 6 となるように 1. 0 mol/l の硝酸マンガンと、硝酸ニッケルの混合水溶液を調製し、この混合水溶液と 1. 0 mol/l の水酸化ナトリウム水溶液を pH 8. 5、温度 25°C で強攪拌下に連続的に添加し、得られた反応混合物を濾過、水洗後、水に懸濁させることにより 1 mol/l の $\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}(\text{OH})_{1.7}(\text{NO}_3)_{0.3}$ スラリーを得た。このスラリーの Ni に対し原子比が Li / (Ni + Mn) = 1. 05 に相当する量の 3. 0 mol/l の水酸化リチウム水溶液を滴下し反応させた後、噴霧乾燥を行った。得られた乾燥物をアルミナ製ポートに入れ管状炉にて酸素雰囲気中で 750°C、5 時間焼成し、 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ 粉体を得た。

ム水溶液を滴下し反応させた後、噴霧乾燥を行った。得られた乾燥物をアルミナ製ポートに入れ管状炉にて酸素雰囲気中で750℃、5時間焼成し、 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ 粉体を得た。

【0120】比較例11

$\text{Co}/(\text{Ni}+\text{Co})$ モル比=0.6となるように1.0mol/1の硝酸コバルトと、硝酸ニッケルの混合水溶液を調製し、この混合水溶液と1.0mol/1の水酸化ナトリウム水溶液をpH8.5となるように同時添加を行い、温度25℃で強攪拌下に連続的に添加し、得られた反応混合物を濾過、水洗後、水に懸濁させることにより1mol/1の $\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.6}(\text{OH})_{1.7}(\text{NO}_3)_{0.3}$ スラリーを得た。このスラリーのNiに対し原子比が $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co})=1.05$ に相当する量の3.0mol/1水酸化リチウム水溶液を滴下し反応させた後、噴霧乾燥を行った。得られた乾燥物をアルミナ製ポートに入れ管状炉にて酸素雰囲気中で750℃、5時間焼成し、乳鉢で解碎して、 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{O}_2$ 粉体を得た。

【0121】比較例12

水酸化リチウム1.05モル、水酸化ニッケル0.9モル及び水酸化アルミニウム0.1モルを乳鉢で充分乾式混合粉碎した後、ブリネル硬度計を用い、1000kg/cm²の静的圧力でプレス成形を行った。成型品はアルミナ製ポートに入れ、管状炉にて酸素雰囲気中で750℃で20時間焼成し、放冷後、解碎して $\text{LiNi}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ 粉体を得た。

【0122】比較例13

水酸化リチウム1.05モル、水酸化ニッケル0.9モル及び酸化鉄0.1モルを乳鉢で充分乾式混合粉碎した

後、ブリネル硬度計を用い、1000kg/cm²の静的圧力でプレス成形を行った。成型品はアルミナ製ポートに入れ、管状炉にて酸素雰囲気中で750℃で20時間焼成し、放冷後、解碎して $\text{LiNi}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ 粉体を得た。

【0123】比較例14

水酸化リチウム1.05モル、水酸化ニッケル0.9モル及び二酸化マンガン0.1モルを乳鉢で充分乾式混合粉碎した後、ブリネル硬度計を用い、1000kg/cm²の静的圧力でプレス成形を行った。成型品はアルミナ製ポートに入れ、管状炉にて酸素雰囲気中で750℃で20時間焼成し、放冷後、解碎して $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 粉体を得た。

【0124】比較例15

水酸化リチウム1.05モル、水酸化ニッケル0.9モル及び水酸化コバルト0.1モルを乳鉢で充分乾式混合粉碎した後、ブリネル硬度計を用い、1000kg/cm²の静的圧力でプレス成形を行った。成型品はアルミナ製ポートに入れ、管状炉にて酸素雰囲気中で750℃で20時間焼成し、放冷後、解碎して $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 粉体を得た。

【0125】上記実施例1～22及び比較例1～15で得られた複合酸化物のX線解析図より得たX線のピーク比(003)/(104)、(006)/(104)、BET比表面積、 Ni^{3+} の割合、レーザー式マイクロトランクで測定した二次粒子の平均径及びSEM写真より得た一次粒子の長径は、表1、表2に示す。

【0126】

【表1】

実施例 1~22で得られた複合酸化物の物性

実施例 番号	Ni ³⁺ (%)	BET m ² /g	I(003)/I(104) 比	I(006)/I(101) 比	平均 粒子径 (μ)	SEMで観察 した一次粒子 の平均長径 (μ)
1	99.4	0.44	1.43	0.119	15.91	0.51
2	99.7	0.51	1.48	0.114	19.61	0.40
3	99.6	0.30	1.49	0.113	18.21	0.40
4	99.3	0.32	1.53	0.111	16.41	0.35
5	99.8	0.09	1.57	0.118	—	5.0
6	99.1	0.31	1.46	0.112	16.57	0.45
7	99.6	0.12	1.51	0.110	15.41	0.29
8	99.7	0.28	1.50	0.120	16.22	0.31
9	99.9	0.06	1.58	0.122	—	6.30
10	99.7	0.41	1.324	0.119	6.04	0.45
11	99.3	0.58	1.46	0.121	21.09	0.39
12	99.3	0.43	1.54	0.117	18.67	0.41
13	99.8	0.08	1.56	0.121	—	4.0
14	99.8	0.42	1.44	0.110	15.51	0.37
15	99.4	0.58	1.59	0.115	18.96	0.43
16	99.8	0.36	1.65	0.121	20.60	0.45
17	99.6	0.61	1.47	0.120	16.40	0.45
18	99.8	0.82	1.44	0.119	16.83	0.41
19	99.9	0.07	1.323	0.113	—	3.8
20	99.8	0.10	1.41	0.118	—	4.0
21	99.8	0.17	1.304	0.115	58.66	0.45
22	99.9		1.40	0.118	—	3.4

【0127】

【表2】

比較例 1~15で得られた複合酸化物の物性

比較例 番号	Ni ³⁺ (%)	BET m ² /g	I(003)/I(104) 比	I(006)/I(101) 比	平均 粒子径 (μ)	SEMで観察 した一次粒子 の平均長径 (μ)
1	98.8	0.13	1.45	0.115	20.70	0.61
2	95.3	0.47	1.23	0.132	—	0.40
3	93.1	0.35	1.29	0.140	—	0.38
4	92.3	0.34	1.28	0.143	—	0.47
5	90.1	0.42	1.21	0.148	—	0.23
6	91.1	0.21	1.26	0.142	—	0.33
7	93.4	0.18	1.31	0.129	18.21	0.41
8	95.1	0.30	1.42	0.136	16.40	0.37
9	92.9	0.28	1.51	0.121	20.81	0.42
10	97.8	0.15	1.48	0.120	21.22	0.22
11	98.1	0.22	1.50	0.117	19.46	0.42
12	99.0	0.08	2.03	0.118	—	0.81
13	98.6	0.09	1.94	0.114	—	0.74
14	97.9	0.09	1.82	0.118	—	0.68
15	98.9	0.08	2.27	0.111	—	0.63

【0128】又、湿式法で使用した塩基性金属塩(I.I)

の一次粒子径を表3に示す。

【0129】

【表3】

反応に用いた塩基性金属塩(II)の物性

実施例番号	一次粒子径 (オングストローム) / シェーラー法
実施例1	34.1
実施例2	41.4
実施例3	38.7
実施例4	36.3
実施例5	38.7
実施例6	42.9
実施例7	36.2
実施例8	42.9
実施例9	36.2
実施例10	44.1
実施例11	38.1
実施例12	37.2
実施例13	38.1
実施例14	43.4
実施例15	43.5
実施例16	31.2
実施例17	44.1
実施例18	40.4
実施例19	35.8
実施例20	43.5
実施例21	32.3
実施例22	38.8

【0130】尚、噴霧乾燥して焼成した複合酸化物の長径の粒径は、全て0.2~3.0μmの範囲内であった。

【0131】試験法1

実施例1、2、6、14及び比較例1、2、3、5で得

た複合酸化物を使用して、以下の電池テスト（充放電テスト）を行った。

【0132】正極材料には、上記各実施例で得られたりチウムニッケル複合酸化物と導電性結合剤（ポリテトラフロエチレンアセチレンブラック）を2:1重量比の割合で混合後、この混合物を厚さ0.5mm、直径18mmのペレット状に成形した。これをプレス機を用いステンレス製プレスバンドメッシュ1t/cm²の圧力で圧着させ正極合剤成型物とした。

【0133】負極物質としては、リチウム金属シートを直径18mmに打ち抜いたものを使用した。ステンレス製コイン型セルに正極合剤成型物を入れ、1mol/LのLiPF₆をプロピレンカーボネート：エチレンカーボネート（1:4重量比）に溶解した電解液を適量注入した。その上にセパレータ及び負極剤を設置し負極ケースをかしめることにより試験用リチウム二次電池を得た。これらの作製は、全てアルゴン雰囲気下で行った。正極活物質の性能は、得られたリチウム二次電池について充放電を行い、初期充電容量と充放電の繰り返しによる放電容量の低下を調べることで評価した。尚、充放電は1mAの定電流で、3.0~4.3Vの間の電圧規制で行った。

【0134】この電池試験の結果〔初期放電容量(mAh/g)、100回目の放電容量(mAh/g)及び100回目の放電容量の減衰率(%)〕は表4、表5に示す通りであった。

【0135】

【表4】

実施例番号	初期放電容量(mAh/g)	100回目の放電容量(mAh/g)	100回目の放電容量の減衰率(%)
1	157.0	145.5	7.3
2	161.0	146.6	8.9
6	160.1	148.2	7.4
14	160.2	146.2	8.7

【0136】

【表5】

比較例番号	初期放電容量(mAh/g)	100回目の放電容量(mAh/g)	100回目の放電容量の減衰率(%)
1	161.5	113.2	29.9
2	141.5	98.5	30.4
3	140.4	84.3	39.9
5	140.2	97.3	30.6

【0137】試験法2

実施例1~22及び比較例1~15の複合酸化物を用いて以下の電池テスト（充放電テスト）を行った。

【0138】正極材料には、上記各実施例、各比較例で得られたリチウムニッケル複合酸化物を88重量%、導電剤としてアセチレンブラック6.0重量%、結合剤としてテトラフルオロエチレン6.0重量%の混合比で混

合し、次いでステンレスメッシュ上に圧縮成形を行い厚さ5mm、直径18mmのペレットを得た。得られたペレットを200°Cで2時間乾燥し正極材料とした。

【0139】負極材料には圧延リチウム金属シートをステンレス基盤上に圧着したものを用い、隔膜にはポリプロピレン製多孔質膜（商品名「セルガード2502」、ヘキストジャパン（株）製）とグラスフィルターろ紙を用

いた。

【0140】電解液には1M LiClO₄を溶解させたエチレンカーボネット／ジメチルメトキシエタン(1:1重量比)を用い、試験用セル(半解放型セル)の組立から仕上げまでをアルゴン置換したドライボックス中で行った。このリチウム電池を0.4mA/cm²の定電流密度にて、3.0~4.3Vの間で充放電を行った。

【0141】この電池試験の結果(初期放電容量(mAh/g)、100回目の放電容量(mAh/g)及び100回目の放電容量の減衰率(%))は表6、表7に示すとおりであった。

【0142】

【表6】

実施例番号	初期放電容量(mAh/g)	100回目の放電容量(mAh/g)	100回目の放電容量の減衰率(%)
1	187.9	174.9	6.9
2	181.2	166.2	8.3
3	169.1	161.8	4.3
4	151.0	139.7	7.5
5	158.0	154.0	3.5
6	167.6	153.7	8.3
7	144.8	132.5	8.5
8	142.3	131.3	7.7
9	136.1	129.7	4.7
10	166.4	156.7	5.8
11	168.7	159.3	5.6
12	154.3	141.8	8.1
13	157.8	150.8	4.4
14	171.2	157.3	8.1
15	177.1	164.2	7.3
16	182.9	168.1	8.1
17	171.3	165.8	3.2
18	163.0	153.5	5.8
19	172.4	165.8	3.8
20	159.8	152.1	4.8
21	162.6	151.9	6.6
22	161.3	154.8	4.0

【0143】

【表7】

比較例番号	初期放電容量(mAh/g)	100回目の放電容量(mAh/g)	100回目の放電容量の減衰率(%)
1	188.4	137.9	26.8
2	162.5	111.3	31.5
3	151.0	85.8	43.2
4	158.4	101.9	35.7
5	165.0	124.9	24.3
6	146.3	97.6	33.3
7	138.9	123.9	10.8
8	135.0	116.2	13.9
9	141.3	125.1	11.5
10	137.3	120.6	12.2
11	156.2	138.0	11.7
12	148.3	90.2	39.2
13	135.0	87.6	35.1
14	149.1	92.1	38.2
15	159.2	130.6	18.0

【0144】試験法3

本発明で得られた複合酸化物の高温下での安定性の指標として、充電後の正極材料の発熱反応温度を以下のよう

な方法で測定を行った。

【0145】試験法2で作成した試験用セルを用い、充電後の正極を不活性ガス下DSC(株式会社リガク製

「THERMOFLEX TAS 200」)による熱分析を行い、発熱反応温度の測定を行った。

【0146】その結果、比較例1では208.0℃、実施例15では224.3℃、実施例20では237.6℃に発熱ピークが認められた。

【0147】 LiNiO_2 にCなどを入れると発熱ピークの温度上昇が認められ、さらに同一組成でも一次粒子の大きい正極材料の方が発熱ピーク温度が高く、高温下での安定性が高まっていることが分かる。

【0148】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば

$\text{Li}_{y-x_1}\text{Ni}_{1-x_2}\text{M}_x\text{O}_2$
(式中、MはAl、Fe、Co、Mn及びMgからなる群から選ばれた1種を示し、 $x = x_1 + x_2$ を示し、 x_1 は $0 \leq x_1 < 0.2$ 、 x_2 は $0 < x_2 \leq 0.5$ 、 x は $0 < x \leq 0.5$ であり、 y は $0.9 \leq y \leq 1.3$ である)で示される新規なリチウムニッケル複合酸化物であって、結晶が充分に発達し且つ純度が高く、しかも、高放電容量の安定性に優れた二次電池用正極活性物質を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1で得た複合酸化物のX線回折図(XRD)。

【図2】 実施例1で得た複合酸化物のSEM写真(150倍)。

【図3】 実施例1で得た複合酸化物のSEM写真(30000倍)。

【図4】 実施例1で得た複合酸化物の粒度分布。

【図5】 実施例5で得た複合酸化物のXRD。

【図6】 実施例5で得た複合酸化物のSEM写真(10000倍)。

【図7】 実施例6で得た複合酸化物のXRD。

【図8】 実施例6で得た複合酸化物のSEM写真(150倍)。

【図9】 実施例6で得た複合酸化物のSEM写真(30000倍)。

【図10】 実施例6で得た複合酸化物の粒度分布。

【図11】 実施例9で得た複合酸化物のXRD。

【図12】 実施例9で得た複合酸化物のSEM写真(10000倍)。

【図13】 実施例10で得た複合酸化物のXRD。

【図14】 実施例10で得た複合酸化物のSEM写真(30000倍)。

【図15】 実施例10で得た複合酸化物の粒度分布。

【図16】 実施例13で得た複合酸化物のXRD。

【図17】 実施例13で得た複合酸化物のSEM写真(10000倍)。

【図18】 実施例14で得た複合酸化物のXRD。

【図19】 実施例14で得た複合酸化物のSEM写真(150倍)。

【図20】 実施例14で得た複合酸化物のSEM写真(10000倍)。

【図21】 実施例14で得た複合酸化物の粒度分布。

【図22】 実施例16で得た複合酸化物のXRD。

【図23】 実施例16で得た複合酸化物のSEM写真(10000倍)。

【図24】 実施例16で得た複合酸化物のSEM写真(10000倍)。

【図25】 実施例16で得た複合酸化物の粒度分布。

【図26】 実施例19で得た複合酸化物のXRD。

【図27】 実施例19で得た複合酸化物のSEM写真(10000倍)。

【図28】 実施例21で得た複合酸化物のXRD。

【図29】 実施例21で得た複合酸化物のSEM写真(50倍)。

【図30】 実施例21で得た複合酸化物のSEM写真(30000倍)。

【図31】 実施例21で得た複合酸化物の粒度分布。

【図32】 比較例1で得た複合酸化物のXRD。

【図33】 比較例1で得た複合酸化物のSEM写真(10000倍)。

【図34】 比較例1で得た複合酸化物のSEM写真(10000倍)。

【図35】 比較例1で得た複合酸化物の粒度分布。

【図36】 比較例5で得た複合酸化物のXRD。

【図37】 比較例5で得た複合酸化物のSEM写真(3500倍)。

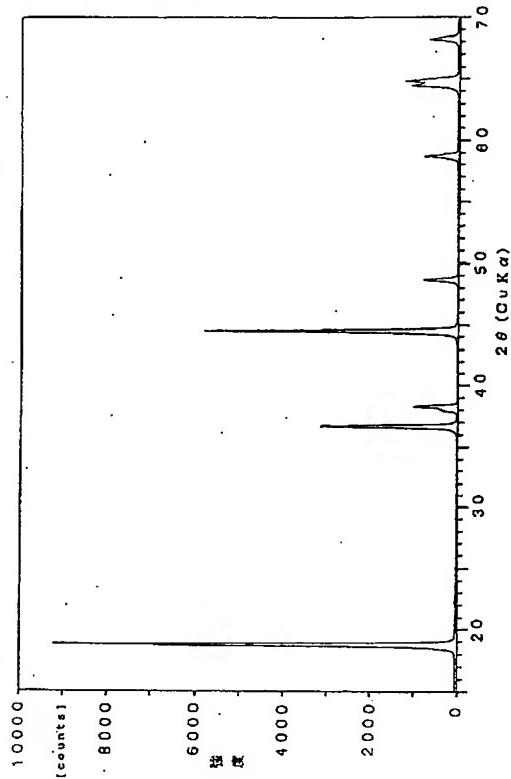
【図38】 比較例5で得た複合酸化物のSEM写真(10000倍)。

【図39】 比較例15で得た複合酸化物のXRD。

【図40】 比較例15で得た複合酸化物のSEM写真(20000倍)。

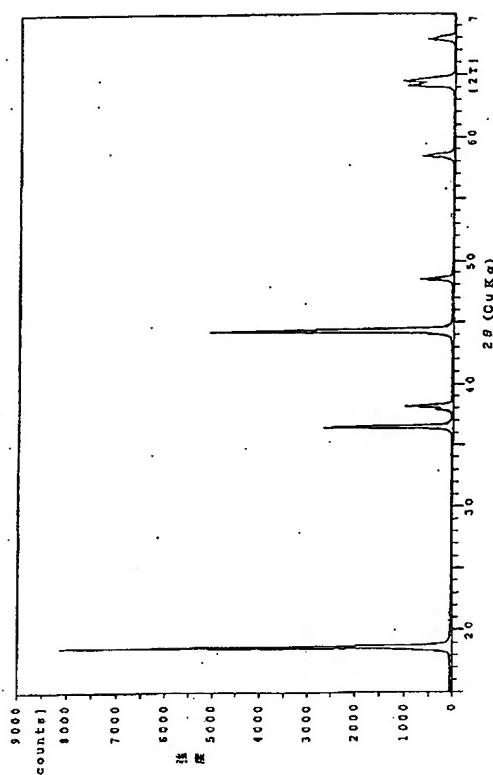
【図1】

実施例1で得た複合酸化物のXRD



【図1】

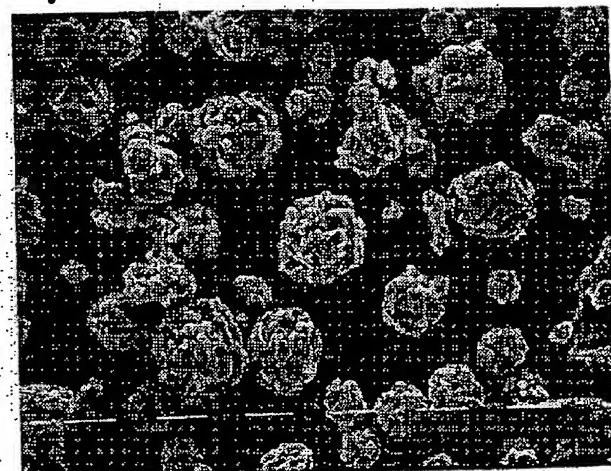
実施例9で得た複合酸化物のXRD



【図2】

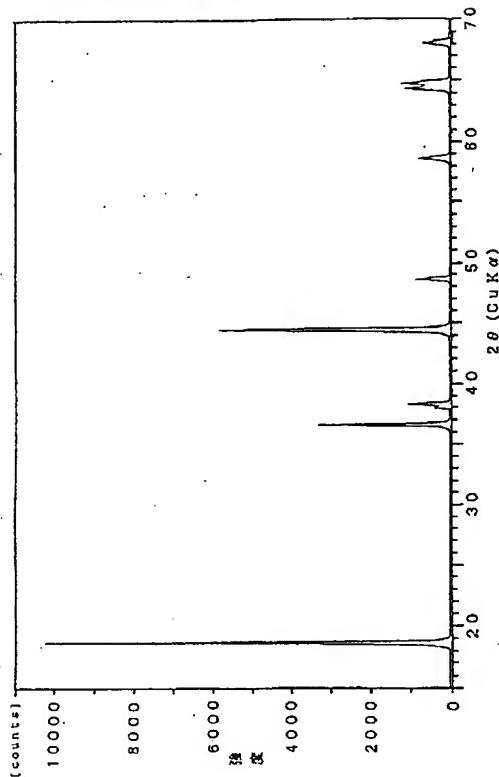
実施例1で得た複合酸化物のSEM写真（150倍）

図面代用写真



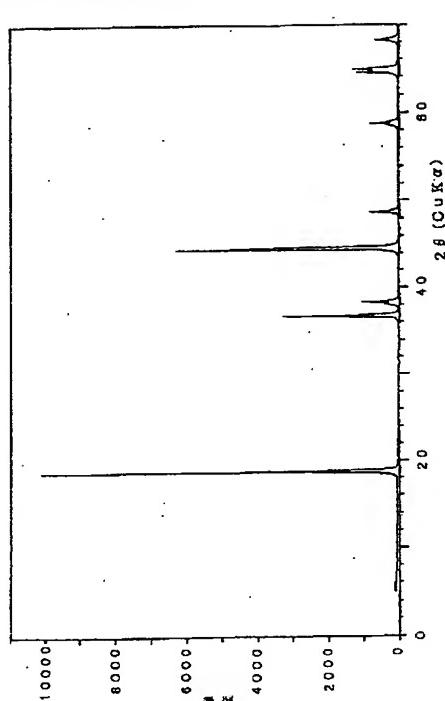
【図7】

実施例6で得た複合酸化物のXRD



【図13】

実施例10で得た複合酸化物のXRD



【図3】

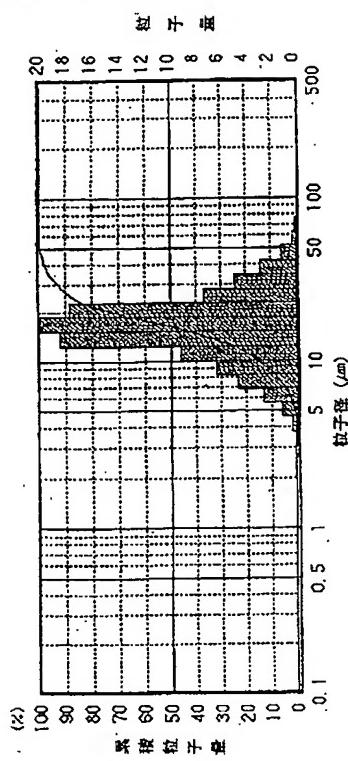
実施例1で得た複合酸化物のSEM写真(30,000倍)

図面代用写真



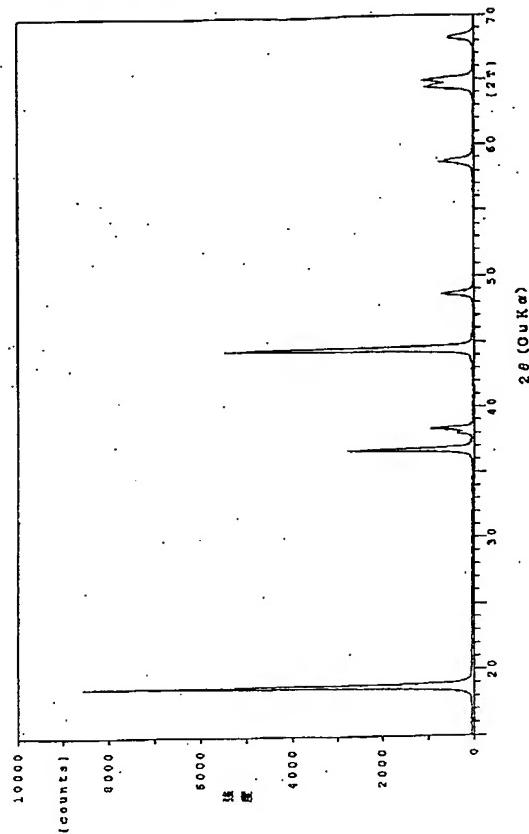
【図4】

実施例1で得た複合酸化物の粒度分布



【図5】

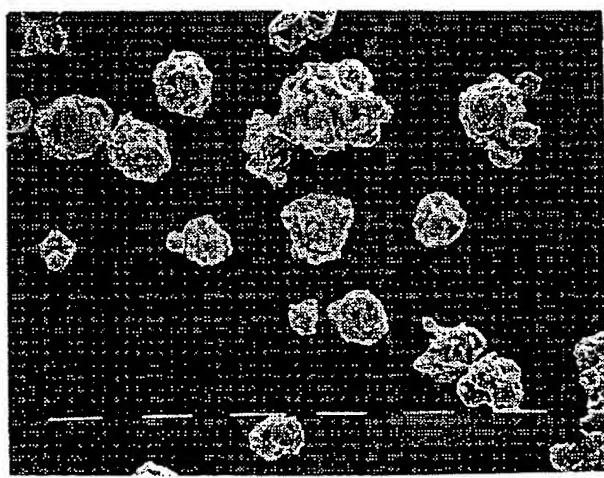
実施例5で得た複合酸化物のXRD



【図8】

実施例6で得た複合酸化物のSEM (150倍)

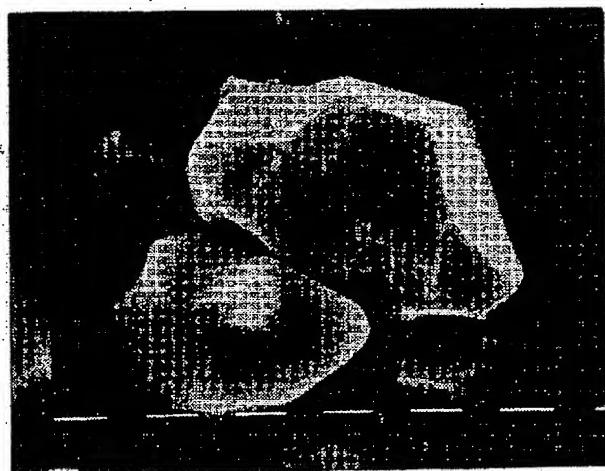
図面代用写真



【図6】

実施例5で得た複合酸化物のSEM写真(10,000倍)

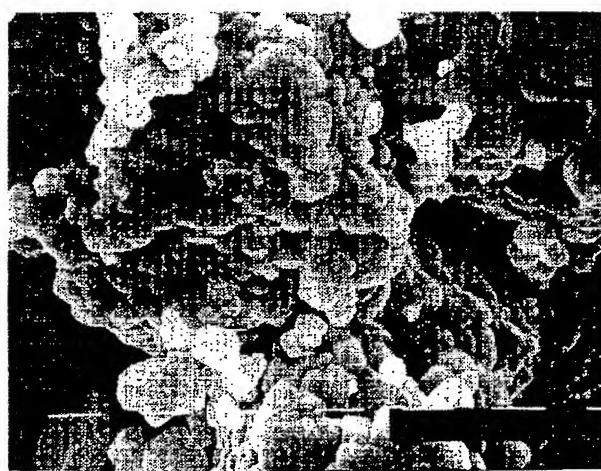
図面代用写真



【図9】

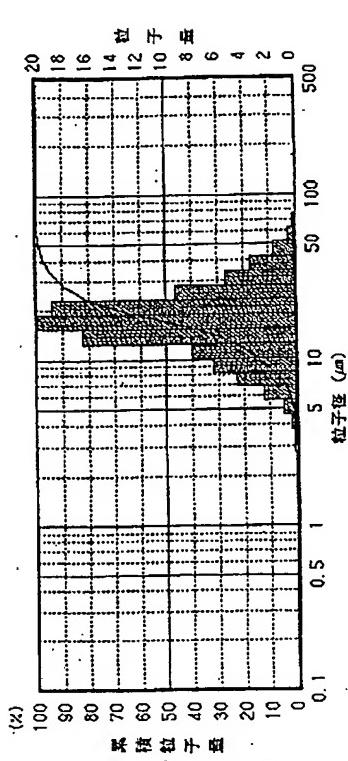
実施例6で得た複合酸化物のSEM写真(30,000倍)

図面代用写真



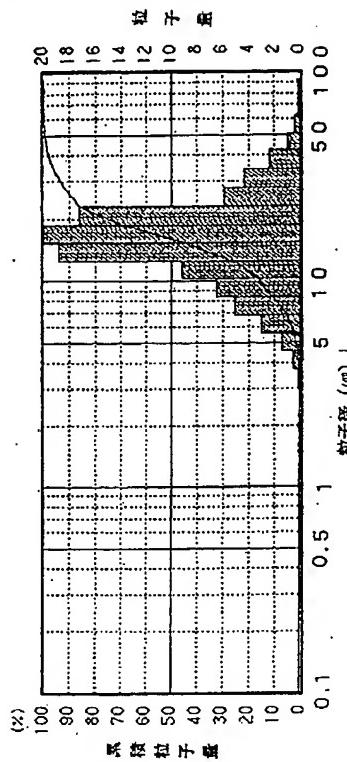
【図10】

実施例6で得た複合酸化物の粒度分析



【図15】

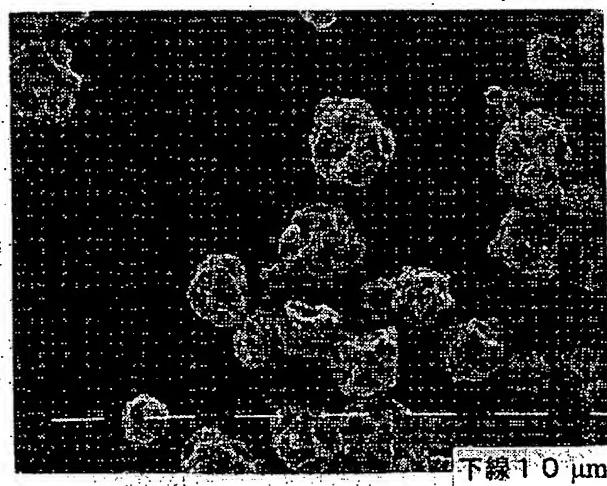
実施例10で得た複合酸化物の粒度分布



【図19】

実施例14で得た複合酸化物のSEM写真(150倍)

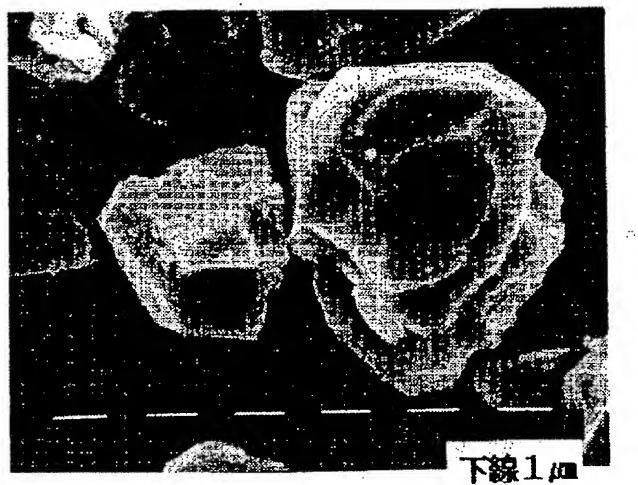
画面代用写真



【図12】

実施例9で得た複合酸化物のS E M写真(10,000倍)

図面代用写真



【図14】

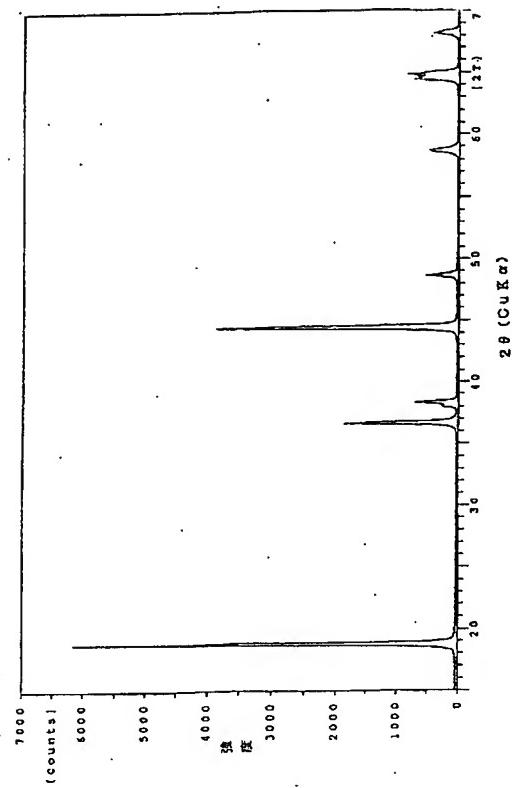
実施例10で得た複合酸化物のS E M写真(30,000倍)

図面代用写真



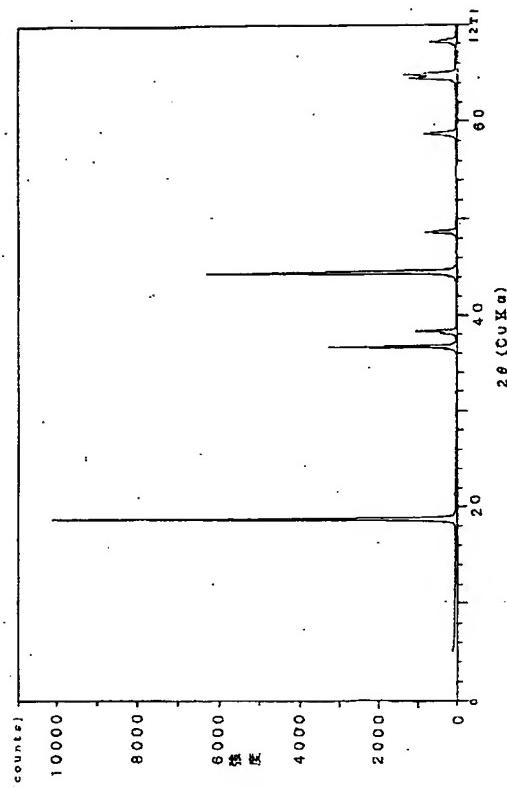
【図16】

実施例13で得た複合酸化物のXRD



【図18】

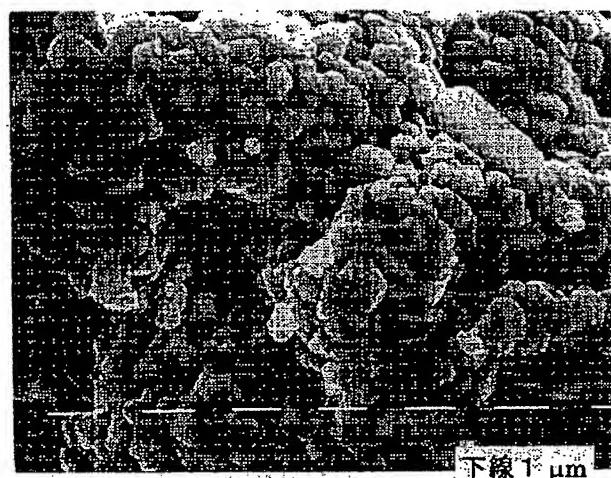
実施例14で得た複合酸化物のXRD



【図20】

実施例14で得た複合酸化物のSEM写真(10,000倍)

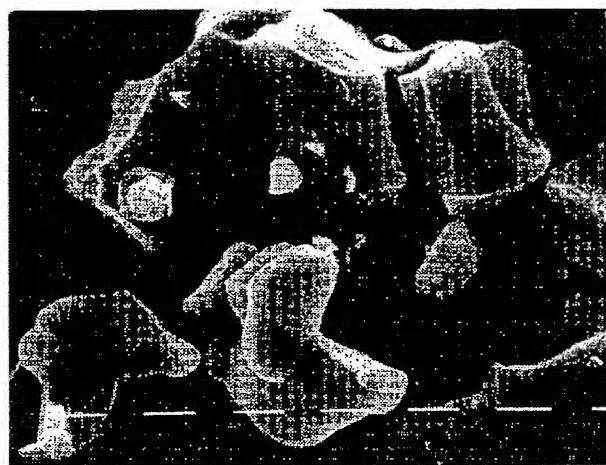
図面代用写真



【図17】

実施例13で得た複合酸化物のSEM写真（10,000倍）

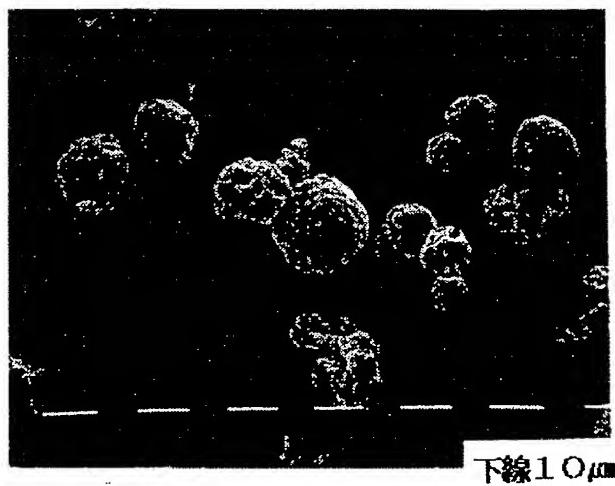
図面代用写真



【図23】

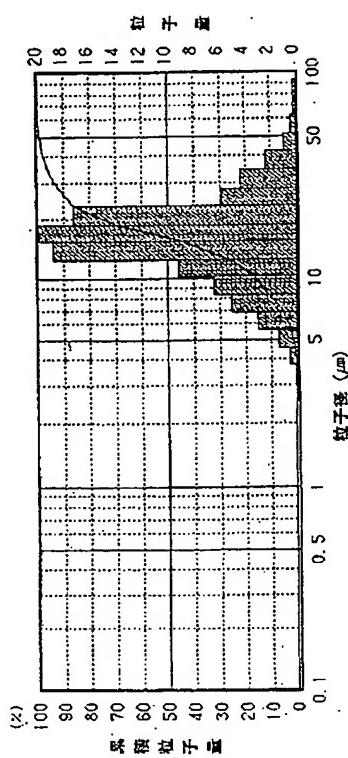
実施例16で得た複合酸化物のSEM写真（1,000倍）

図面代用写真



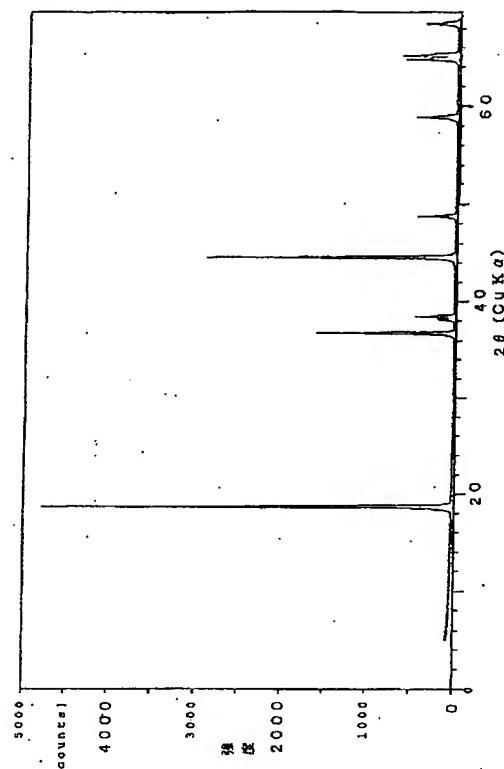
【図21】

実施例14で得た複合酸化物の粒度分布



【図22】

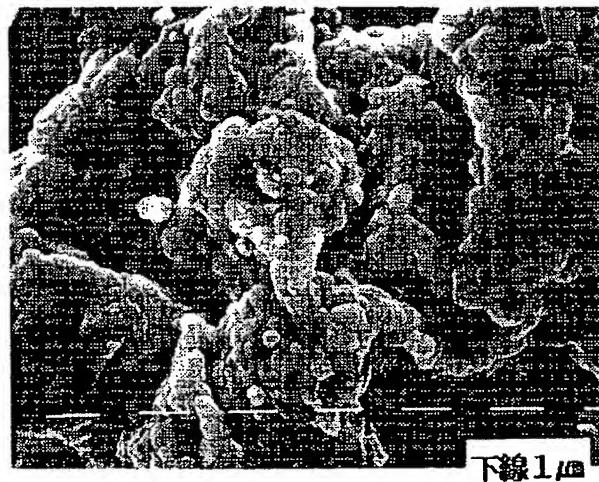
実施例16で得た複合酸化物のXRD



【図24】

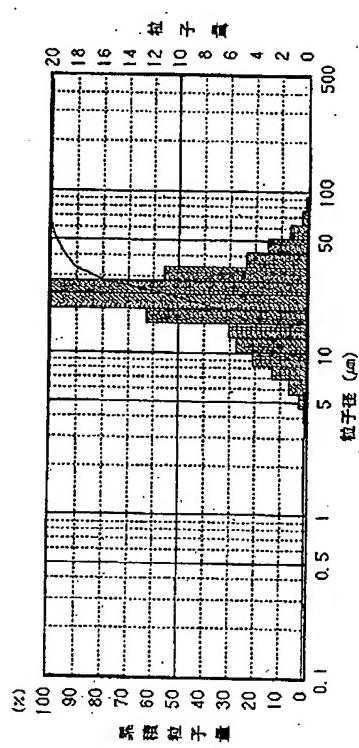
実施例16で得た複合酸化物のSEM写真 (10,000倍)

図面代用写真



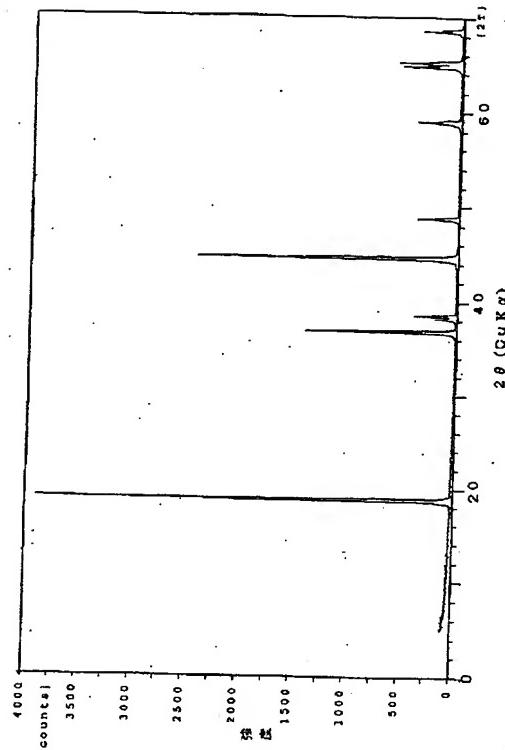
【図25】

実施例16で得た複合酸化物の粒度分布



【図26】

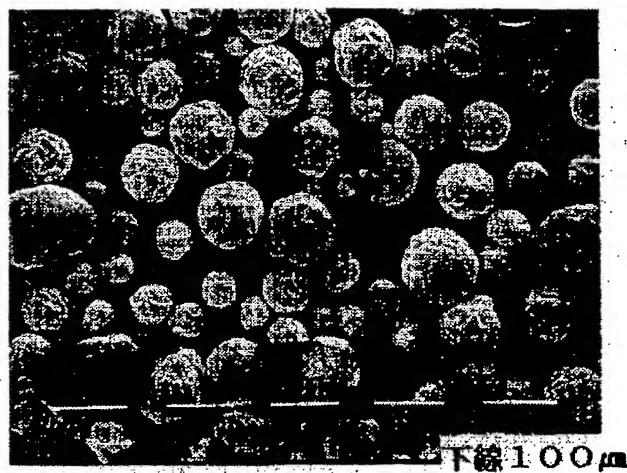
実施例19で得た複合酸化物のXRD



【図29】

実施例21で得た複合酸化物のSEM写真 (50倍)

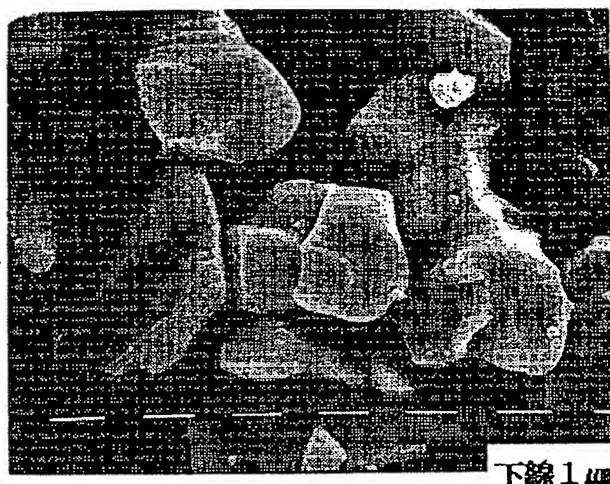
図面代用写真



【図27】

実施例19で得た複合酸化物のSEM写真（10,000倍）

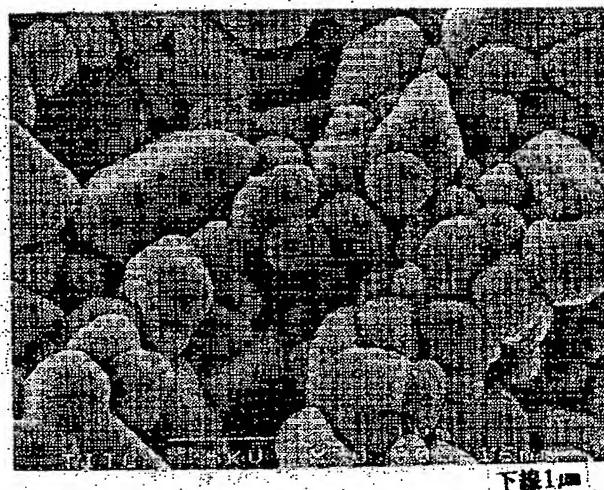
図面代用写真



【図30】

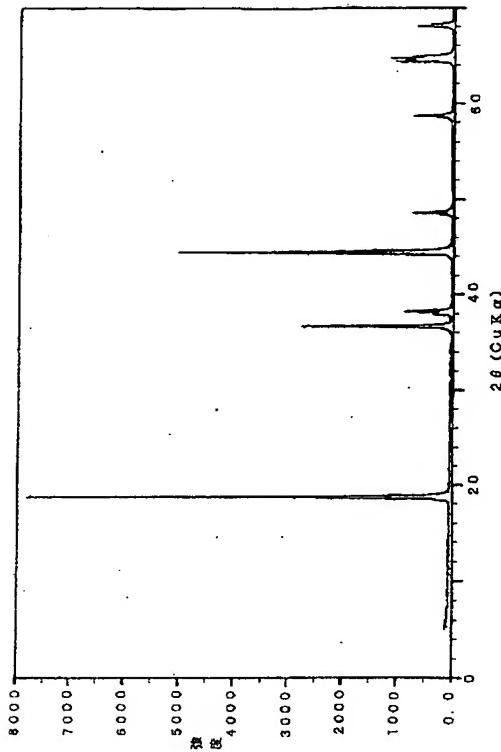
実施例21で得た複合酸化物のSEM写真（30,000倍）

図面代用写真



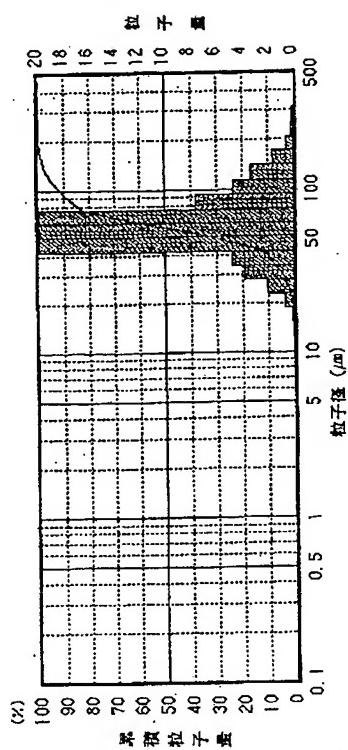
【図28】

実施例21で得た複合酸化物のXRD



【図31】

実施例21で得た複合酸化物の粒度分布



【図33】

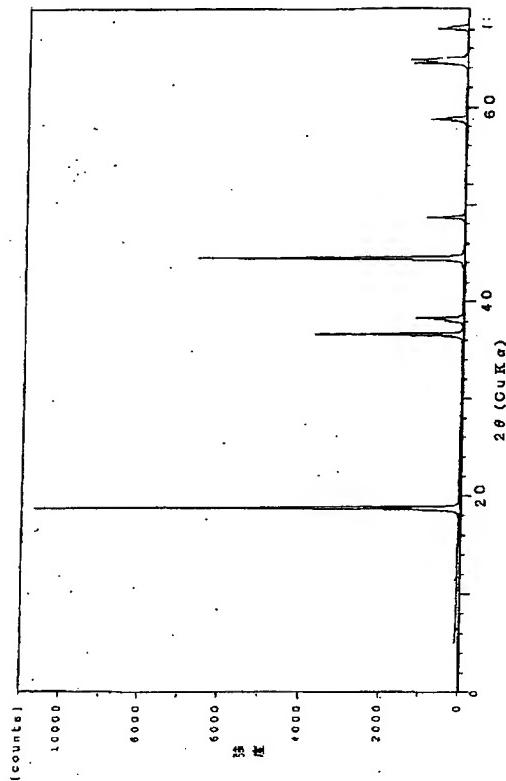
比較例1で得た複合酸化物のSEM写真(1,000倍)

図面代用写真



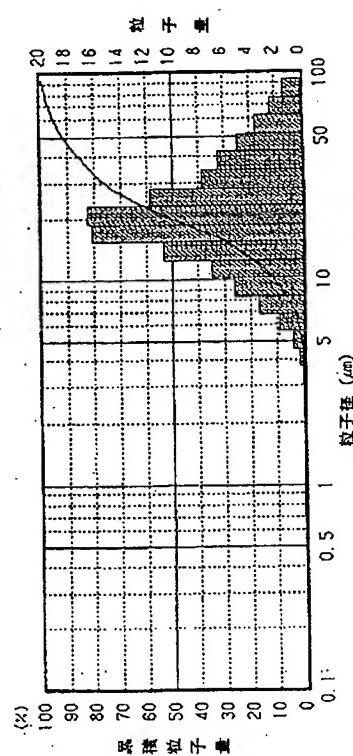
【図 3 2】

比較例 1 で得た複合酸化物の XRD



【図 3 5】

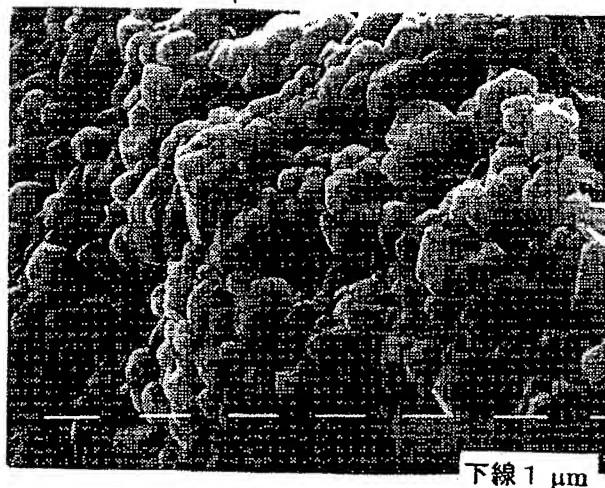
比較例 1 で得た複合酸化物の粒度分布



【図 3 4】

比較例 1 で得た複合酸化物の SEM 写真 (10,000倍)

表面代用写真



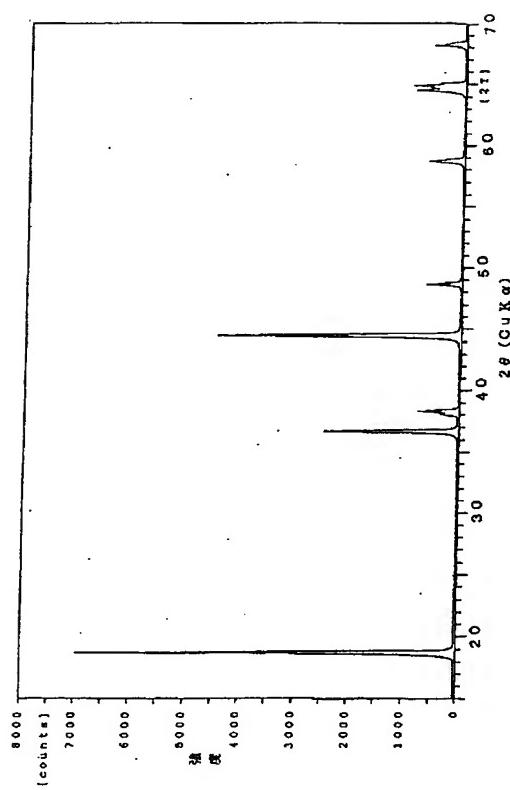
【図37】

比較例5で得た複合酸化物のSEM写真(3,500倍)
図面代用写真



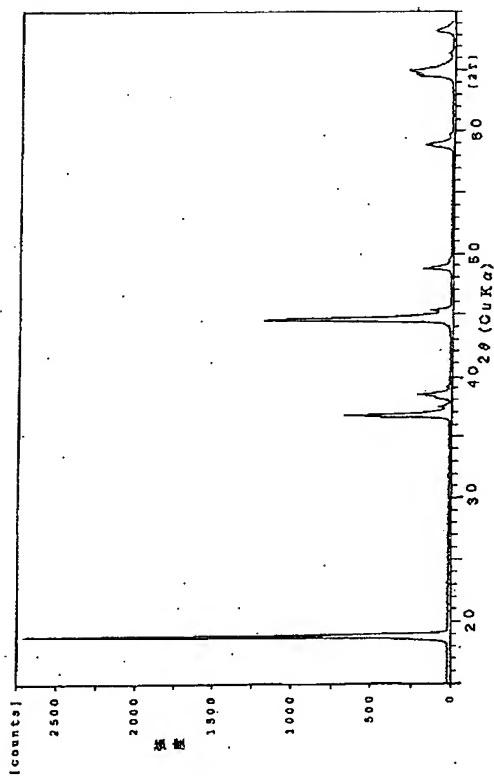
【図36】

比較例5で得た複合酸化物のXRD



【図39】

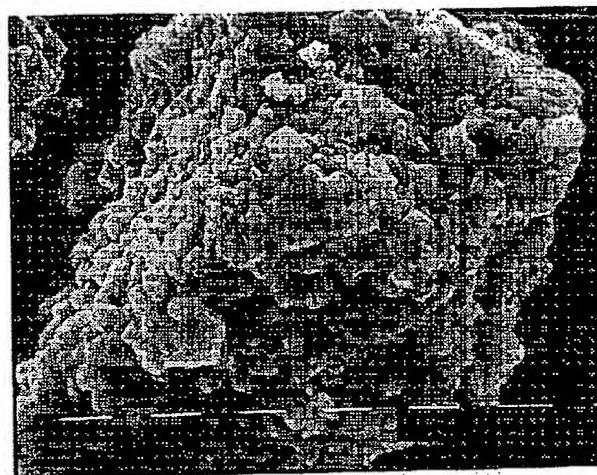
比較例15で得た複合酸化物のXRD



【図38】

比較例5で得た複合酸化物のSEM写真（10,000倍）

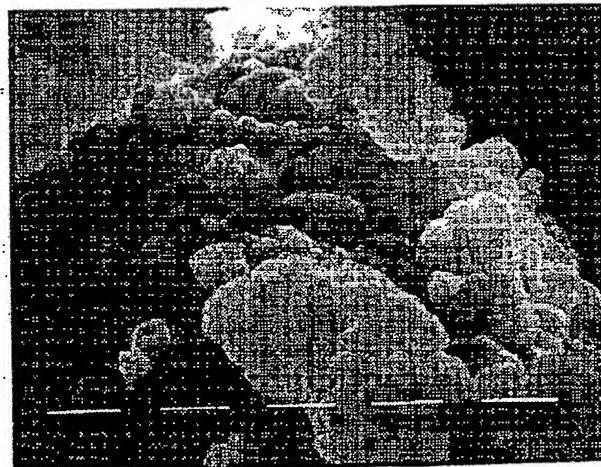
図面代用写真



【図40】

比較例15で得た複合酸化物のSEM写真（20,000倍）

図面代用写真

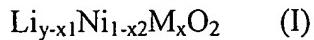


フロントページの続き

(31) 優先権主張番号 特願平8-148147 (72) 発明者 町 たまき
(32) 優先日 平成8年5月17日(1996. 5. 17) 富山県中新川郡上市町横法音寺55番地
(33) 優先権主張国 日本(JP) 富士化学工業株式会社内
(31) 優先権主張番号 特願平8-150127 (56) 参考文献 特開 平6-96768 (JP, A)
(32) 優先日 平成8年5月21日(1996. 5. 21) 特開 平5-283076 (JP, A)
(33) 優先権主張国 日本(JP)
(31) 優先権主張番号 特願平8-181587 (58) 調査した分野(Int.C1.⁷, DB名)
(32) 優先日 平成8年6月20日(1996. 6. 20) C01G 53/00
(33) 優先権主張国 日本(JP) H01M 4/36 - 4/62
(72) 発明者 藤森 和美 H01M 10/40
富山県中新川郡上市町横法音寺55番地
富士化学工業株式会社内

[Claim 1]

A lithium-nickel composite oxide represented by the general formula (I):



{where M represents a metal selected from the group consisting of Al, Fe, Co, Mn and Mg, $x = x_1 + x_2$ (where

- (i) when M is Al or Fe, $0 < x \leq 0.2$, x_1 represents 0, and x_2 represents x ;
- (ii) when M is Co or Mn, $0 < x \leq 0.5$, x_1 represents 0, and x_2 represents x ; and
- (iii) when M is Mg, $0 < x \leq 0.2$, $0 < x_1 < 0.2$, and $0 < x_2 < 0.2$,

and $0.9 \leq y \leq 1.3$ },

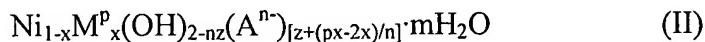
said composite oxide being formed of spherical secondary particles having uneven surfaces observed by a scanning electron microscope (SEM), wherein the ratio (003)/(104) of diffraction peaks on planes (003) and (104) according to Miller indices is 1.2 or more and the ratio (006)/(101) of diffraction peaks on planes (006) and (104) is 0.13 or less; BET surface area is in the range from 0.1 to 2 m²/g; the proportion of Ni³⁺ to the whole Ni is 99 wt% or greater; the average particle diameter D is in the range from 5 to 100 μm; and 10% of the particle size distribution has 0.5D or larger and 90% thereof has 2D or smaller,

primary particles constituting said spherical secondary particle being so uniform that long diameters thereof observed by SEM are in the range from 0.2 to 3.0 μm and having an average long diameter in the range from 0.3 to 2.0 μm.

[Claim 2]

A process for preparing a lithium-nickel composite oxide set forth in claim 1, comprising the steps of:

reacting a basic metal salt represented by the general formula (II):

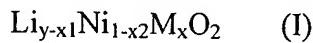


(where M represents a metal selected from the group consisting of Al, Fe, Co, Mn and Mg, p is a valence number of M and satisfies $2 \leq p \leq 3$, Aⁿ⁻ is an anion having a valence of n, and x, z and m are positive numbers satisfying $0 < x \leq 0.2$, $0.03 \leq z \leq 0.3$ and $0 \leq m < 2$, respectively) with a water-soluble lithium compound in an aqueous medium under the condition that a molar ratio of Li/(Ni+M) ranges from 0.9 to 1.3 to obtain a slurry;

spray-drying the obtained slurry; and
burning the resultant dried material at a temperature from about 600 °C to about 900 °C for about 4 hours or more in an oxidative atmosphere.

[Claim 3]

A lithium-nickel composite oxide represented by the general formula (I):



{where M represents a metal selected from the group consisting of Al, Fe, Co, Mn and Mg, $x = x_1 + x_2$ (where

- (i) when M is Al or Fe, $0 < x \leq 0.2$, x_1 represents 0, and x_2 represents x;
- (ii) when M is Co or Mn, $0 < x \leq 0.5$, x_1 represents 0, and x_2 represents x; and
- (iii) when M is Mg, $0 < x \leq 0.2$, $0 < x_1 < 0.2$, and $0 < x_2 < 0.2$),

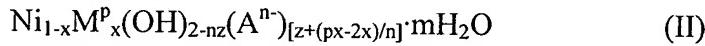
and $0.9 \leq y \leq 1.3$ },

wherein the ratio (003)/(104) of diffraction peaks on planes (003) and (104) according to Miller indices is 1.2 or more and the ratio (006)/(101) of diffraction peaks on planes (006) and (104) is 0.13 or less, and primary particles observed by SEM have an average long diameter in the range from 1 to 10 μm .

[Claim 4]

A process for preparing a lithium-nickel composite oxide set forth in claim 3, comprising the steps of:

reacting a basic metal salt represented by the general formula (II):



(where M represents a metal selected from the group consisting of Al, Fe, Co, Mn and Mg, p is a valence number of M and satisfies $2 \leq p \leq 3$, $\text{A}^{\text{n}-}$ is an anion having a valence of n, and x, z and m are positive numbers satisfying $0 < x \leq 0.2$, $0.03 \leq z \leq 0.3$ and $0 \leq m < 2$, respectively) with a water-soluble lithium compound in an aqueous medium under the condition that a molar ratio of Li/(Ni+M) is in the range from 0.9 to 1.3 to obtain a slurry;

spray-drying the obtained slurry;

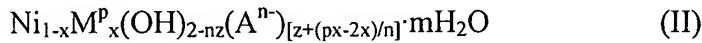
subjecting the spray-dried product to press molding; and

burning the molded product at a temperature from 600 °C to 900 °C for about 4 hours or more in an oxidative atmosphere.

[Claim 5]

A process for preparing a lithium-nickel composite oxide set forth in claim 3, comprising the steps of:

reacting a basic metal salt represented by the general formula (II):



(where M represents a metal selected from the group consisting of Al, Fe, Co, Mn and Mg, p is a valence number of M and satisfies $2 \leq \text{p} \leq 3$, A^{n^-} is an anion having a valence of n, and x, z and m are positive numbers satisfying $0 < \text{x} \leq 0.2$, $0.03 \leq \text{z} \leq 0.3$ and $0 \leq \text{m} < 2$, respectively) with a water-soluble lithium compound in an aqueous medium under the condition that a molar ratio of Li/(Ni+M) is in the range from 0.9 to 1.3 to obtain a slurry;

spray-drying the obtained slurry;

burning the spray-dried product at a temperature from 600°C to 900°C for about 0.5 hours or more in an oxidative atmosphere;

pulverizing the resultant heat-treated product;

subjecting the pulverized product to press molding; and

re-burning the molded product at a temperature from 600°C to 900°C for about 1 hours or more in an oxidative atmosphere.

[Claim 6]

A positive electrode active material for a secondary battery containing, as an effective component, a lithium-nickel composite oxide set forth in claim 1 or 3.

[Claim 7]

A positive electrode active material for a lithium secondary battery, wherein the reduction rate of dischargeable capacity at the 100th cycle is 10% or less.

THIS PAGE BLANK (USPTO)